N° d'ordre : 239

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A. O. 1344

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

## DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Alfred CARISTAN**
AGRÉGÉ DE L'UNIVERSITÉ

---

*1re Thèse* - **Contribution à l'étude des interactions intramoléculaires dans quelques α-chloro cétones.**

*2e Thèse* - **Propositions données par la Faculté.**

---

*Soutenues le 20 décembre 1968, devant la Commission d'Examen :*

| | |
|---|---|
| M. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur ..... | *Président* |
| M. LEMANCEAU, Professeur ..... | *Examinateurs* |
| M. BOTHOREL, Professeur ..... | |
| M. BODOT, Professeur ..... | |
| M. CANTACUZÈNE, Maître de Conférences | |

— 1968 —

N° d'ordre : 239

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A. O. 1344

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

## DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Alfred CARISTAN**

AGRÉGÉ DE L'UNIVERSITÉ

---

*1re Thèse* - **Contribution à l'étude des interactions intramoléculaires dans quelques α-chloro cétones.**

*2e Thèse* - **Propositions données par la Faculté.**

---

*Soutenues le 20 décembre 1968, devant la Commission d'Examen :*

| | |
|---|---|
| M. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur ..... | *Président* |
| M. LEMANCEAU, Professeur ..... | *Examinateurs* |
| M. BOTHOREL, Professeur ..... | |
| M. BODOT, Professeur ..... | |
| M. CANTACUZÈNE, Maître de Conférences | |

— 1968 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE

DE BORDEAUX

## FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire : M. BRUS

Doyen : M. CALAS

Professeurs honoraires :

M. KASTLER ..... Professeur à la Sorbonne
M. PISOT ..... Professeur à la Sorbonne
Mle JOSIEN ..... Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX
M. DANGEARD
M. CAU
M. GENEVOIS

Professeurs -

| | |
|---|---|
| M. BRUS ..... | Chimie |
| M. AVEL ..... | Zoologie et physiologie animale |
| M. ROUSSET ..... | Physique générale |
| M. ROGER ..... | Mécanique rationnelle |
| M. WEILL ..... | Anatomie comparée et embryogénie |
| M. DUFRESNOY ..... | Mathématiques générales |
| M. LAFON ..... | Physiologie générale |
| M. BOUNHIOL ..... | Biologie animale |
| M. SERVANT ..... | Physique |
| M. CALAS ..... | Chimie organique |
| M. GAY ..... | Cristallographie et minéralogie |
| M. PACAULT ..... | Chimie physique |
| M. SCHOELLER ..... | Géologie |
| M. DAVID ..... | Physiologie végétale |
| M. COLMEZ ..... | Méthodes mathématiques de la physique |
| M. CAMBAR ..... | Biologie animale |
| M. VIGNEAUX ..... | Géologie |
| M. PANOUSE | Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc) |
| M. ARZELIES ..... | Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc) |
| M. RIBEREAU-GAYON ..... | Oenologie et chimie agricole |
| M. RISS ..... | Mathématiques |
| M. GUIZONNIER ..... | Physique |
| M. HAGET ..... | Zoologie expérimentale |
| M. SEMIROT ..... | Astronomie |
| M. CHASTEL ..... | Physique nucléaire |
| M. HAGENMULLER ..... | Chimie minérale |
| M. CREAC'H ..... | Biologie animale |
| M. LOUDETTE ..... | Mécanique physique |
| M. PATY ..... | Chimie |
| M. BORDES ..... | Préhistoire |
| M. SECHET ..... | Botanique |
| M. BAGANAS ..... | Mathématiques |
| M. VALENTIN ..... | Radioélectricité |
| M. ENNOUCHI ..... | Géologie |
| M. EYME ..... | Botanique |
| M. RUAMPS ..... | Physique électronique |

M. FRAINNET ..... Chimie organique
M. HOARAU ..... Chimie physique
M. MARCHAND ..... Chimie
M. LALANDE ..... Chimie appliquée
M. GOTTIS ..... Géologie dynamique
M. LEMANCEAU ..... Chimie
M. CARDO ..... Psychophysiologie
M. ROCH ..... Physique
M. BELLON ..... Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLASTRE ..... Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN ..... Chimie
M. VALADE ..... Chimie organique
M. SURDIN ..... Automatique
M. LABOUESSE ..... Biochimie
M. BLONDEL ..... Mathématiques
M. SOURISSEAU ..... Chimie
Mle FAURE-MURET ..... Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLIN ..... Géologie
M. LOCHET ..... Physique
M. VINDT ..... Biologie végétale
M. REGNIER ..... Mathématiques
Mle LAFFITTE ..... Physique
M. DESTRIAU ..... Chimie
M. PETIT ..... Physique corpusculaire
M. BARAUD ..... Chimie biologique
M. EMBERGER ..... Géologie
M. BOTHOREL ..... Chimie
M. CHARRU ..... Physique
M. SIMONOFF ..... Chimie physique
M. LASCOMBE ..... Chimie
M. RIMPAULT ..... Physique théorique
M. BARETS ..... Biologie animale
M. PINEAU ..... Chimie
M. LEVEQUE ..... Géologie approfondie
M. BOUSSEAU ..... Physique
M. MENNRATH ..... Physique
M. ANDRE ..... Biologie générale
M. BOUAS-LAURENT ..... Chimie organique
M. MARTINET ..... Calcul infinitésimal
M. N ..... Informatique

Maître de conférences honoraire -

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences -

M. RIBEREAU-GAYON Pascal ..... Chimie oenologie
Mle DUTRIEU ..... Physiologie animale
M. RAULT ..... Chimie minérale
Mme PETIT ..... Physique
M. BERNET ..... Génétique
M. FRESNEL ..... Mathématiques
M. MOYES ..... Géologie
M. LUTZ ..... Botanique
M. MOULINES ..... Chimie
M. MENDES-FRANCE ..... Mathématiques
M. POUCHARD ..... Chimie minérale
M. SARDOS ..... Physique

M. DUMERY ..... Mécanique
M. GARNIER ..... Biophysique
M. LESCA ..... Mathématiques
M. ARTOLA ..... Mathématiques
M. DRESS ..... Mathématiques
M. BOUARD ..... Biologie végétale
M. DE MAHTAN ..... Mathématiques
M. N..... Physique théorique
M. N ..... Physique théorique

Conseiller Administratif -

M. LLORENS

A Monsieur le Professeur PACAULT

en hommage respectueux et reconnaissant

A Messieurs les Professeurs BODOT et BOTHOREL

en témoignage de profonde gratitude

# AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué sous la direction de Messieurs les professeurs H. BODOT et P. BOTHOREL. Qu'il me soit permis ici de leur exprimer mon respectueux attachement et ma profonde gratitude.

Commencés au laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences d'Abidjan, ces travaux ont été poursuivis à l'Institut de Magnéto-Chimie que dirige Monsieur le Professeur A. PACAULT. Je tiens à lui adresser mes très vifs remerciements pour l'aide et les conseils éclairés que j'ai toujours trouvés auprès de lui, tout au long de ma carrière.

Monsieur le Professeur J. CANTACUZENE m'a fait l'honneur de venir juger mes travaux. Qu'il veuille bien trouver ici, l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je suis heureux de pouvoir remercier également Messieurs les professeurs J. LASCOMBE et B. LEMANCEAU et Monsieur C. LUSSAN, maître-assistant, pour l'aide et les encouragements qu'ils n'ont cessé de me prodiguer lors de l'utilisation des diverses techniques mises en oeuvre au cours de cette étude.

Enfin, je remercie très amicalement tous ceux qui à Abidjan et à Bordeaux ont permis par leur sollicitude la réalisation de ce travail.

PREMIERE THESE

# CONTRIBUTION A L'ETUDE DES INTERACTIONS INTRAMOLECULAIRES DANS QUELQUES α-CHLORO CETONES

# S O M M A I R E

CHAPITRE I - ETUDE DE L'INTERACTION ELECTROSTATIQUE ENTRE LIAISONS CHIMIQUES : EFFET SUR L'ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE ET LA POLARISABILITE OPTIQUE MOYENNE.

A - INTRODUCTION -

1 - Additivité des propriétés physiques
(Cas de l'anisotropie optique moléculaire)
2 - Polarisabilité optique apparente de deux liaisons en interaction
3 - Cas de deux liaisons identiques
a) Position cissoïde
b) Position transsoïde

B - APPLICATION A L'ETUDE DE QUELQUES COMPOSES ORGANIQUES -

1 - Les alcanes normaux
a) Le paramètre d'anisotropie optique $\Gamma$
b) Les isomères de rotation trans et gauches
2 - Les cyclanes
3 - Les dihalogéno-1,2 éthanes
4 - Dérivés substitués du naphtalène et de l'anthracène

C - CONCLUSION -

D - APPENDICE -

CHAPITRE II - ETUDE DE L'INTERACTION ELECTROSTATIQUE ENTRE LIAISONS CHIMIQUES : ANISOTROPIES OPTIQUES MOLECULAIRES ET MOMENTS DIPOLAIRES DES TERTIOBUTYL-4 CHLORO-2 CYCLOHEXANONES CIS ET TRANS

A - ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE -

1 - Polarisabilités optiques des liaisons C-Cℓ et C=O sans interaction

2 - Influence de l'interaction des liaisons C-Cℓ et C=O sur l'anisotropie optique et la polarisabilité optique moyenne

B - MOMENT DIPOLAIRE -

1 - Influence de l'interaction des liaisons C-Cℓ et C=O sur le moment dipolaire

2 - Calcul du moment dipolaire sans interaction électrostatique entre liaisons voisines

3 - Calcul du moment dipolaire avec interaction électrostatique entre liaisons voisines

C - CONCLUSION -

D - PARTIE EXPERIMENTALE -

CHAPITRE III - ISOMERES DE ROTATION D'UNE SERIE D'α-CHLORO CETONES ACYCLIQUES PROGRESSIVEMENT SUBSTITUEES (SYNTHESES ET SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGE DU CARBONYLE)

A - INTRODUCTION -

B - METHODES DE SYNTHESES -

C - ISOMERIE DE ROTATION ET VIBRATION D'ELONGATION DU CARBONYLE -

1 - Problèmes et limites de la méthode

a) Décomposition du massif

b) Dédoublement des bandes d'absorption

c) Attribution des bandes d'absorption

2 - Identification des isomères de rotation

D - CONCLUSION -

E - PARTIE EXPERIMENTALE -

1 - Synthèses

2 - Purification - Identification

3 - Spectres infrarouges

CHAPITRE IV - ISOMERES DE ROTATION D'UNE SERIE D'α-CHLORO CETONES ACYCLIQUES PROGRESSIVEMENT SUBSTITUEES (ANISOTROPIES OPTIQUES MOLECULAIRES ; MOMENTS DIPOLAIRES)

A - INTRODUCTION -

B - DISCUSSION -

1 - Tétraméthyl-2,2,5,5, Chloro-4, hexanone 3

2 - Chloro-1, propanone-2

a) Moment dipolaire

b) Anisotropie optique moléculaire

3 - Chloro-3 butanone-2

4 - Chloro-4 hexanone-3 et diméthyl-2,5 Chloro-4 hexanone-3

C - CONCLUSION -

D - PARTIE EXPERIMENTALE -

1 - Anisotropie optique moléculaire

2 - Moment dipolaire

CONCLUSION GENERALE

# INTRODUCTION

Parmi les composés de la chimie organique, les α-chloro cétones ont suscité, ces dernières années, de très nombreuses recherches en vue d'étudier leur conformation et leur réactivité. Dans le cadre de ces recherches certains problèmes ont requis l'étude des interactions intramoléculaires et intermoléculaires dans ces composés. A notre connaissance, ces problèmes n'ont pas tous été entièrement résolus et, parmi ceux-ci figurent l'influence des interactions électrostatiques sur l'anisotropie optique moléculaire des α-chloro cétones.

Les travaux développés dans ce mémoire, portent sur l'importance de l'interaction électrostatique entre liaisons polaires en position vicinale dans les α chloro cétones. Pour contribuer à la résolution de ce problème difficile, nous avons été conduit à envisager un certain nombre de questions voisines qui permettent de l'éclairer. Pour ce faire, les objectifs à atteindre sont multiples :

- mettre au point la synthèse et la purification d'une série d'α-chloro cétones acycliques progressivement substituées de type R-CO-CH Cℓ-R.
- aborder leur analyse structurale en utilisant simultanément plusieurs techniques : Infrarouge, dipolemétrie, diffusion Rayleigh dépolarisée.
- estimer quantitativement l'effet de l'interaction électrostatique sur l'anisotropie optique de liaisons chimiques en position vicinale.
- enfin, comparer les valeurs calculées, en tenant compte de ces interactions, aux résultats expérimentaux les plus sensibles à ces interactions, c'est-à-dire au moment dipolaire et à l'anisotropie optique moléculaire.

L'exposé de ces travaux sera donc fait selon le plan suivant :

CHAPITRE I - ETUDE DE L'INTERACTION ELECTROSTATIQUE ENTRE LIAISONS CHIMIQUES : EFFET SUR L'ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE ET LA POLARISABILITE MOYENNE.

CHAPITRE II - ETUDE DE L'INTERACTION ELECTROSTATIQUE ENTRE LIAISONS CHIMIQUES : ANISOTROPIES OPTIQUES MOLECULAIRES ET MOMENTS DIPOLAIRES DES t-BUTYL-4, CHLORO-2, CYCLOHEXANONES CIS ET TRANS.

CHAPITRE III - ISOMERES DE ROTATION D'UNE SERIE D'α-CHLORO CETONES PROGRESSIVEMENT SUBSTITUEES (SYNTHESES ET SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGE DU CARBONYLE).

CHAPITRE IV - ISOMERES DE ROTATION D'UNE SERIE D'α-CHLORO CETONES PROGRESSIVEMENT SUBSTITUEES (ANISOTROPIES OPTIQUES MOLECULAIRES ; MOMENTS DIPOLAIRES).

CONCLUSION

# CHAPITRE I

## ETUDE DE L'INTERACTION ELECTROSTATIQUE ENTRE LIAISONS CHIMIQUES : EFFET SUR L'ANISOTROPIE OPTIQUE MOLÉCULAIRE ET LA POLARISABILITE OPTIQUE MOYENNE

## CHAPITRE PREMIER

# ETUDE DE L'INTERACTION ELECTROSTATIQUE ENTRE LIAISONS CHIMIQUES : EFFET SUR L'ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE ET LA POLARISABILITE OPTIQUE MOYENNE

## A - INTRODUCTION -

### I - SUR L'ADDITIVITE DES PROPRIETES PHYSIQUES -

Pour rendre compte des propriétés physiques et chimiques des composés organiques, on considère souvent que chaque liaison a des propriétés bien définies, peu sensibles à son environnement dans la molécule. On attribue ainsi, en première approximation une polarisabilité optique moyenne à chaque liaison C-C d'un alcane, de même valeur dans les alcanes normaux, ramifiés et cycliques. On peut alors calculer la polarisabilité optique moyenne $\bar{\alpha}$ d'un alcane par simple addition des polarisabilités optiques moyennes $\bar{\alpha}_C$ et $\bar{\alpha}_H$ des liaisons C-C et C-H(*). Admettre cette additivité revient à supposer les liaisons localisées et en interaction faible avec leurs voisines. Diverses propriétés physiques sont interprétées en première approximation selon ce schéma simple : susceptibilité diamagnétique, absorption ultra-violette (notion de chromophore) et infrarouge (le vibrateur), moment dipolaire permanent, etc...(**). Les limites de cette additivité sont illustrées par la différence significative existant entre la valeur expérimentale de $\bar{\alpha}$ du cyclohexane ($10{,}94$ Å$^3$) et celle ($11{,}12$ Å$^3$) calculée par addition des polarisabilités $\bar{\alpha}_C$ et $\bar{\alpha}_H$ elles-mêmes tirées de l'étude des alcanes normaux (1). Dans de telles situations, il est habituel

---

(*) On sait que la réfraction moléculaire $R_M$ d'un composé est liée simplement à $\bar{\alpha}$ par le relation : $R_M = 4/3\ \pi \mathcal{N} \bar{\alpha}$ ($\mathcal{N}$: nombre d'Avogadro).

(**) Le terme additivité est pris dans son sens le plus large et s'applique aux sommes arithmétiques, vectorielle ou tensorielle.
Cette approximation est également utilisée en chimie, quand on attribue la réactivité chimique à des groupements fonctionnels.

d'introduire des incréments de structure ou d'attribuer des valeurs différentes aux modules de liaison (ici $\bar{\alpha}_C$ et $\bar{\alpha}_H$) suivant leur environnement(*).

Récemment Cantacuzène (2, 3) a montré que l'interaction électrostatique entre liaisons chimiques permettait de rendre compte d'écarts à la loi d'additivité observée dans l'étude de la réfraction moléculaire et du moment dipolaire de composés organiques ; il a expliqué de la même façon la variation de fréquence du vibrateur carbonyle pour les halogéno cétones de géométrie connue. Utilisant un modèle stylisé qui ne tient compte que des polarisabilités longitudinales des liaisons, il a démontré que la polarité et la polarisabilité de chacune des liaisons appartenant à un couple de liaisons en interaction variait avec l'orientation relative de ces liaisons. Pour une orientation transsoïde il y a exaltation des polarisabilités optiques moyennes tandis que pour une orientation cissoïde, il y a en général diminution de même qu'il y a diminution pour des moments dipolaires de même sens.

Nous nous proposons ici d'étudier les variations de polarisabilité et d'anisotropies optiques en tenant compte du tenseur de polarisabilité. Ceci nous permettra tout en confirmant les résultats théoriques de Cantacuzène en ce qui concerne les polarisabilités, de donner d'une part une solution générale pour ce qui est des écarts à l'additivité des polarisabilités et des anisotropies optiques et, d'autre part, de vérifier numériquement sur certains exemples la validité de nos calculs.

Cas de l'anisotropie optique moléculaire

Les anisotropies optiques moléculaires $\gamma^2$ de nombreux composés organiques ont été déterminées durant ces dernières années par diffusion Rayleigh dépolarisée (D.R.D.) (9). Nous rappelons tout d'abord et brièvement quelques définitions relatives à cette grandeur moléculaire. Quand un champ électrique $\vec{E}$ agit sur une molécule, il crée un moment induit $\vec{M}$ qu'on peut relier généralement à $\vec{E}$ par la relation :

$$\vec{M} = \underline{\alpha}\,\vec{E} \text{ avec } \underline{\alpha} = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix} ; \alpha_{KL} = \alpha_{LK} \qquad [1]$$

(*) On introduit de façon analogue les effets électroniques, inductif et mésomère, pour expliquer la différence de réactivité chimique d'un groupement fonctionnel placé dans des molécules différentes.

OX, OY, OZ sont les axes d'un trièdre trirectangle de référence permettant de repérer la direction du champ par rapport à la molécule.

$\gamma^2$ est un invariant tensoriel, indépendant de l'orientation de ce système d'axes :

$$\gamma^2 = \frac{1}{2}\left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2\right] + 3\,(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2) \qquad [2]$$

On sait que la polarisabilité optique moléculaire moyenne $\bar{\alpha}$ est également un invariant tensoriel, égal à :

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \qquad [3]$$

L'interprétation des valeurs expérimentales de $\gamma^2$ est généralement effectuée en considérant que la polarisabilité optique moléculaire $\underline{\alpha}$ est une combinaison simple, selon les règles d'un tenseur du second ordre, des polarisabilités optiques $\underline{\alpha_i}$ des liaisons formant la molécule. Si toutes les liaisons admettent une symétrie de révolution, ce que nous supposerons toujours dans ce mémoire, et si les axes de référence sont ceux de la fig. 1, $\underline{\alpha_i}$ prend une forme très simple :

$$\underline{\alpha_i} = \begin{vmatrix} \alpha_{//}^i & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp}^i & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp}^i \end{vmatrix} \qquad [4]$$

Dans ces conditions, et comme pour la molécule on définit une anisotropie optique de liaison, $\gamma_i^2$ :

$$\gamma_i^2 = (\alpha_{//}^i - \alpha_{\perp}^i)^2 \quad ; \quad \gamma_i = \alpha_{//}^i - \alpha_{\perp}^i \text{ (par convention)} \qquad [5]$$

et une polarisabilité optique moyenne de la liaison $\bar{\alpha}_i$ :

$$\bar{\alpha}_i = \frac{\alpha_{//}^i + 2\,\alpha_{\perp}^i}{3} \qquad [5']$$

Tout comme la polarisabilité optique moléculaire moyenne $\bar{\alpha}$ s'exprime simplement à l'aide des polarisabilités optiques moyennes de liaison $\bar{\alpha}_i$, l'anisotropie optique moléculaire $\gamma^2$ est généralement une fonction simple des anisotropies optiques de liaisons $\gamma_i^2$ (ou plutôt $\gamma_i$).

Par contre, si deux liaisons polarisables sont en interaction forte dans la molécule, les valeurs de $\gamma^2$ calculées par additivité sont très différentes des valeurs expérimentales (8). Par exemple, pour le cyclohexane, la

valeur calculée (3,03 $\mathring{A}^6$) est très nettement supérieure à celle déterminée expérimentalement (1,98 $\mathring{A}^6$). Le but de ce mémoire est d'expliquer de telles différences par l'interaction électrostatique entre les moments induits par le champ $\vec{E}$ dans les liaisons localisées(*) ; $\gamma^2$ et $\overline{\alpha}$ étant des fonctions analogues du tenseur de polarisabilité optique moléculaire, nous avons étudié également l'influence de cette interaction sur $\overline{\alpha}$, mais contrairement à Cantacuzène,,nous avons tenu compte des polarisabilités optiques transversales des liaisons (Tableau I) ; nos calculs s'appliquent également à toutes les orientations possibles des liaisons en présence.

Tableau I

Polarisabilités optiques principales de quelques liaisons chimiques ($\lambda$ = 5461 $\mathring{A}$) (composés en solution dans le cyclohexane).

| liaison(*) | $\alpha_{//}^i$ $\mathring{A}^3$ | $\alpha_{\perp}^i$ $\mathring{A}^3$ | $3\overline{\alpha}_i$ $\mathring{A}^3$ |
|---|---|---|---|
| C - H | 0,81 (4) | 0,59 | $2{,}01_0$ (7) |
| C - C (alcanes) | 1,39 (4) | 0,08 | $1{,}53_6$ (7) |
| C - Cℓ ($RCH_2$ Cℓ) | 4,21 | 1,79 | $7{,}80_6$ (8) |
| C - Br ($RCH_2$ Br) | 5,85 (5) | 2,69 | $11{,}25_0$ (8) |
| C - I ($RCH_2$ I) | 8,99 (5) | 4,26 | $17{,}51_1$ (8) |
| C - O | 2,00 (6) | 0,87 | $3{,}74_7$ (6) |

* On admet que ces liaisons σ ont une symétrie de révolution.

(*) Nous nous en tenons donc à l'approximation des liaisons localisées. L'idéal serait évidemment de tenir compte des interactions entre toutes les charges électriques de la molécule. Les théories modernes de la chimie basées sur la Mécanique Ondulatoire permettent déjà d'étudier ainsi quelques propriétés moléculaires (10, 11). L'étude théorique de la polarisabilité optique moléculaire des composés organiques saturés n'est malheureusement pas assez avancée pour permettre l'interprétation de nos résultats expérimentaux.

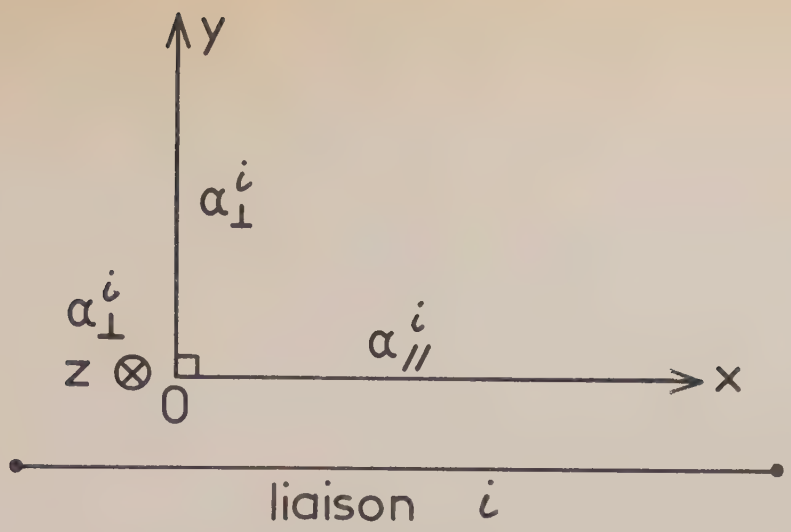



Fig. 1

## 2 - POLARISABILITE OPTIQUE APPARENTE DE DEUX LIAISONS EN INTERACTION

Soient deux liaisons chimiques 1 et 2, de tenseurs de polarisabilité $\underline{\alpha}_1$ et $\underline{\alpha}_2$ (cf. fig. 2). Un champ électrique $\vec{E}$ induit deux moments,

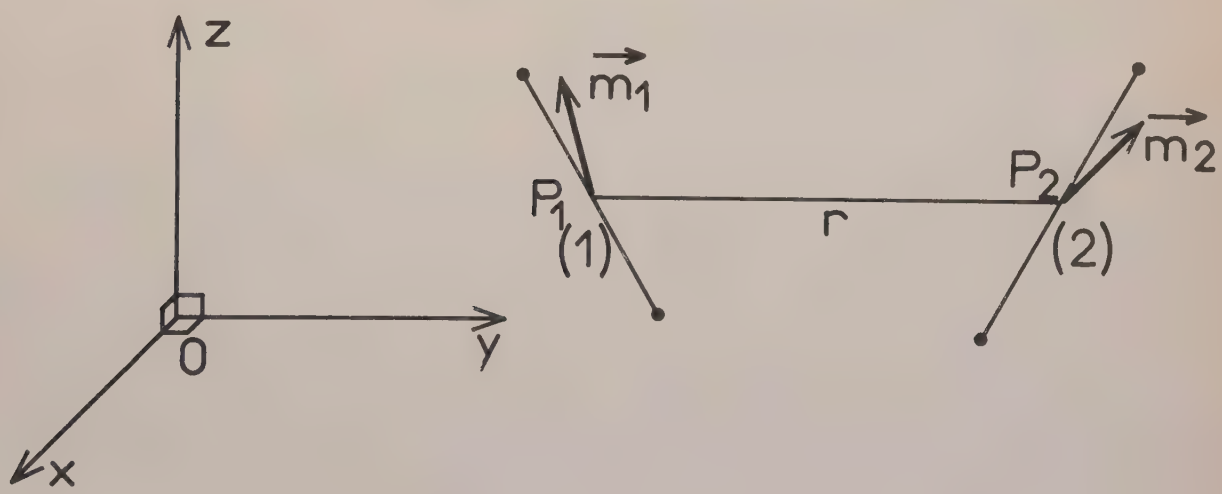



Fig. 2

$\vec{m}_1$ et $\vec{m}_2$, que nous supposerons localisés sur l'axe de chaque liaison, en $P_1$ et $P_2$. Si la liaison 1 était isolée, le moment induit $\vec{m}_1$ serait égal à :

$$\vec{m}_1 \text{ (isolé)} = \underline{\alpha}_1 \vec{E} \qquad [6]$$

Par contre, si la liaison 2 est suffisamment proche de la liaison 1, le moment induit en $P_2$ crée un champ supplémentaire $\vec{E}_2$ en $P_1$ ; le champ agissant réellement en $P_1$ est donc :

$$\vec{E}_{\text{réel}} = \vec{E} + \vec{E}_2 \qquad [7]$$

On peut exprimer le moment induit réel $\vec{m}_1$ de deux façons :

$$\vec{m}_1 = \underline{\alpha}_1 (\vec{E} + \vec{E}_2) = \underline{\alpha}_1^{*} \vec{E} \qquad [8]$$

$\underline{\alpha}_1^{*}$ est un tenseur de polarisabilité optique "apparente" de la liaison 1, en présence de la liaison 2. Or l'anisotropie optique moléculaire $\gamma^2$ et la polarisabilité optique moléculaire moyenne $\bar{\alpha}$ sont déterminées expérimentalement en supposant que le champ agissant sur la molécule est $\vec{E}$. Les valeurs expérimentales de $\gamma_1$ et $\bar{\alpha}_1$ doivent donc être comparées aux valeurs "apparentes" $\gamma_1^{*}$ et $\bar{\alpha}_1^{*}$, tirées du tenseur $\underline{\alpha}_1^{*}$. Si le tenseur $\underline{\alpha}_1$ de la liaison isolée est connu, on peut calculer $\underline{\alpha}_1^{*}$ à condition de pouvoir évaluer le rapport $\vec{E}_2/\vec{E}$. Le calcul du champ créé par un dipôle en un point de l'espace est classique (12) ; on obtient :

$$\vec{E} = - \vec{\text{grad}} \; \phi_2 \qquad |9|$$

où $\phi_2$ est le potentiel scalaire créé par le moment $\vec{m}_2$ au point considéré (ici en $P_1$) :

$$\phi_2 = \frac{\vec{m}_2 \cdot \vec{r}}{r^3} \qquad |10|$$

$\vec{r}$ est le rayon vecteur allant du dipole 2 au dipole 1. Le champ $\vec{E}_2$ s'exprime facilement en fonction du moment perturbateur $\vec{m}_2$ :

$$\vec{E}_2 = \underline{T} \; \vec{m}_2 \qquad |11|$$

avec $\underline{T} =$

$$\begin{vmatrix} \frac{3x^2 - r^2}{r^5} & \frac{3xy}{r^5} & \frac{3xz}{r^5} \\ \frac{3xy}{r^5} & \frac{3y^2 - r^2}{r^5} & \frac{3yz}{r^5} \\ \frac{3xz}{r^5} & \frac{3yz}{r^5} & \frac{3z^2 - r^2}{r^5} \end{vmatrix} \qquad |12|$$

$x$, $y$, $z$, sont les composantes du vecteur $\vec{r}$ dans le référentiel oxyz. On voit que $\underline{\underline{T}}$ est un coefficient géométrique, dépendant de la position relative des deux dipôles.

Nous admettrons en première approximation que le moment du dipôle perturbateur 2 est : $\vec{m}_2 = \underline{\underline{\alpha_2}}\,\vec{E}$ [13]

$$\vec{E}_2 = \underline{\underline{T}}\,\underline{\underline{\alpha_2}} \qquad [14]$$

et d'après l'équation [8] :

$$\underline{\underline{\alpha_1}}^{*} = \underline{\underline{\alpha_1}} + \underline{\underline{\alpha_1}}\;\underline{\underline{T}}\;\underline{\underline{\alpha_2}} = \underline{\underline{\alpha_1}} + \Delta\,\underline{\underline{\alpha_1}} \qquad [15]$$

L'approximation que nous faisons revient à négliger dans le terme de perturbation de $\underline{\underline{\alpha_1}}$ par le dipôle 2, la modification créée symétriquement par le dipôle 1 sur le dipôle 2. Cette approximation est légitime dans le cas des calculs d'anisotropie optique moléculaire et de polarisabilité optique moléculaire moyenne des composés organiques que nous étudierons par la suite ; en effet, les distances entre dipôles y sont toujours supérieures à 2,4 $\overset{\circ}{A}$ ; nous avons vérifié sur quelques exemples que l'approximation que nous faisons introduit une erreur inférieure à l'imprécision expérimentale.

L'interaction électrostatique des deux liaisons fait donc apparaître un terme supplémentaire de polarisabilité $\Delta\,\underline{\underline{\alpha_1}}$. Réciproquement, la polarisabilité optique apparente de la liaison 2 devient $\underline{\underline{\alpha_2}} + \Delta\,\underline{\underline{\alpha_2}}$.

La connaissance des polarisabilités optiques principales $\alpha_{//}^{i}$, $\alpha_{\perp}^{i}$ des liaisons isolées et de leur orientation relative, permet de calculer leur anisotropie optique apparente, $\gamma_i^{*}$, et leur polarisabilité optique moyenne apparente, $\bar{\alpha}_i^{*}$, à l'aide des équations précédentes (cf. appendice). On peut également calculer l'anisotropie optique moléculaire apparente, $\gamma^{*2}$, et la polarisabilité optique moléculaire moyenne apparente, $\bar{\alpha}^{*}$, de la molécule qui contient ces liaisons en interaction(*).

Comme nous le verrons, le terme $\Delta\,\underline{\underline{\alpha_i}}$ varie mathématiquement de zéro à l'infini en fonction de la polarisabilité des liaisons et de leur orientation réciproque. Son signe lui-même peut être positif ou négatif. Dans ces conditions $\gamma^{*2}$ peut être soit inférieur, soit supérieur à l'anisotropie optique moléculaire $\gamma^2$ qu'on observerait sans cette interaction. Il en est de même

---

(*) Pour simplifier la présentation des calculs, nous avons choisi des liaisons chimiques admettant une symétrie de révolution. Mais l'équation [15] s'applique à des liaisons dont le tenseur de polarisabilité est quelconque. On peut donc calculer $\gamma^{*2}$ et $\bar{\alpha}^{*}$ dans tous les cas.

évidemment de $\overline{\alpha}^{*}$ et de $\overline{\alpha}$. Pour illustrer ces différentes possibilités, nous envisagerons dans le paragraphe suivant l'influence des paramètres r, $\overline{\alpha}_i$, $\gamma_i$ dans le cas particulier de deux liaisons parallèles (cf. fig. 4 et 5). Puis nous étudierons cette interaction dans des composés organiques de structures géométriques variées dont l'anisotropie optique moléculaire et la polarisabilité optique moyenne moléculaire sont connues.

## 3 - CAS DE DEUX LIAISONS IDENTIQUES PARALLELES

Prenons deux liaisons (i) identiques et parallèles (cf. fig. 3). Leur position relative est définie à l'aide des paramètres a et r (segment reliant les deux dipôles). Reprenant les définitions de Cantacuzène, (3) nous distinguerons les deux positions :

1°) Cissoïde (a = 0) ; 2°) Transsoïde (a ≠ 0).

a) Position cissoïde :

Dans ce cas, très simple, il n'est pas nécessaire de connaître la position des dipôles sur les axes de liaison pour étudier leur interaction. La figure 4 donne la variation, en fonction de r (donc de d) de l'anisotropie optique apparente $\gamma_i^{*}$, de chaque liaison, ainsi que sa polarisabilité optique moyenne apparente, $\overline{\alpha}_i^{*}$, pour quelques valeurs de $\gamma_i$ et $\overline{\alpha}_i$ (cf. fig. 4). Les valeurs asymptotiques de $\gamma_i^{*}$ et de $\overline{\alpha}_i$ obtenues lorsque r tend vers l'infini sont évidemment égales aux valeurs sans interaction, $\gamma_i$ et $\overline{\alpha}_i$.

L'interaction électrostatique diminue la polarisabilité optique moyenne apparente ; cette diminution peut être très importante quand deux liaisons voisines sont très polarisables(*). Elle doit être aisément décelée pour les molécules organiques de taille moyenne puisque la réfraction moléculaire (donc $\overline{\alpha}$) est mesurée avec une précision de 2 à 3 °/oo.

Par ailleurs, la figure 4 montre que cette interaction peut être négligée quand les liaisons sont à plus de 6 Å l'une de l'autre ; en effet les liaisons courantes ont une polarisabilité optique moyenne généralement inférieure à 4 $Å^3$ (cf. fig. 4, courbe IV).

L'effet de cette interaction sur $\gamma^{*2}$ est apparemment plus complexe. On observe une valeur minimale sur la courbe représentative. L'anisotropie op-

(*) Pour certaines valeurs de r (< 2 Å), $\overline{\alpha}_i^{*}$ pourrait devenir négatif ; toutefois, ces distances ne correspondent à aucune situation réelle.

tique de la liaison peut théoriquement être exaltée ou diminuée. Dans les molécules réelles la distance r entre dipôles en position cissoïde est pratiquement toujours supérieure à 2,5 Å ; dans ces conditions l'interaction électrostatique entre liaisons diminue leur anisotropie optique "apparente". Comme avec $\bar{\alpha}^*$, cet effet ne peut être négligé quand deux liaisons très polarisables sont proches ; en effet, si l'anisotropie optique moléculaire n'est mesurée qu'avec une précision de 3 à 4 %, la variation relative d'anisotropie optique $\left(\frac{\gamma_2 - \gamma_2^*}{\gamma_i}\right)$ est beaucoup plus importante que celle de la polarisabilité optique moyenne.

b) Position transsoïde :

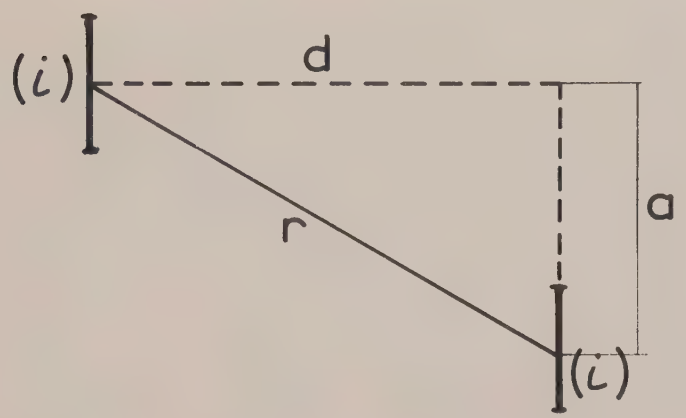



Fig. 3

Dans ce cas les valeurs de $\gamma_i^*$ et de $\bar{\alpha}_i^*$ dépendent ici d'un nouveau paramètre : la position de chaque dipôle induit sur l'axe de la liaison ; les hypothèses nécessaires sont considérées dans le paragraphe suivant ; nous indiquerons toutefois les exemples envisagés ici (fig. 5) correspondants à des situations raisonnables compte tenu de la géométrie des molécules organiques. Contrairement au cas de la position cissoïde on doit observer une exaltation de la polarisabilité optique moyenne qui intervient quand r est inférieur à $a\sqrt{3}$, (c'est-à-dire quand $a > \frac{d}{\sqrt{2}}$ )(*), quelle que soit d'ailleurs la polarisa-

(*) Dans le cas particulier de deux liaisons C-X vicinales anti, cette condition est réalisée si les dipôles sont localisés à plus de 0,2 Å des atomes de carbones.

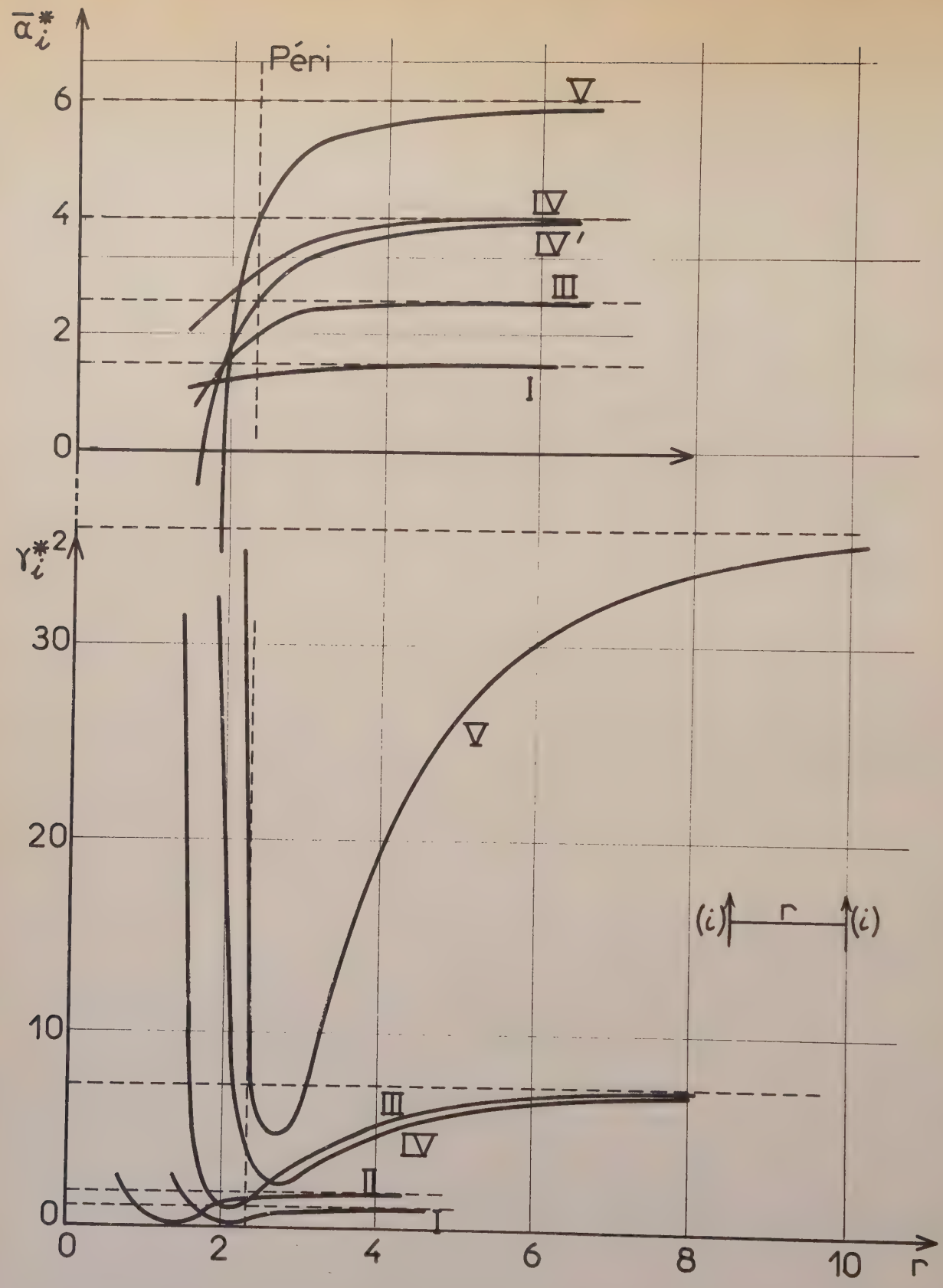



Fig. 4 - Variation des anisotropies optiques $\gamma_i^{*2}$ et des polarisabilités optiques moyennes $\bar{\alpha}_i^*$ de liaisons perturbées : position cissoïde

I : $\bar{\alpha}_i = 1{,}5$ Å$^3$ , $\gamma_i^2 = 1$ Å$^3$ ; II : $\bar{\alpha}_i = 0{,}512$ Å$^3$ , $\gamma_i^2 = 1{,}72$ Å$^3$ ;
III : $\bar{\alpha}_i = 2{,}6$ Å$^3$ , $\gamma_i^2 = 7{,}29$ Å$^3$ ; IV : $\bar{\alpha}_i = 4{,}0$ Å$^3$ , $\gamma_i^2 = 7{,}29$ Å$^3$ ;
IV' : $\bar{\alpha}_i = 4{,}0$ Å$^3$ , $\gamma_i^2 = 25$ Å$^3$ ; V : $\bar{\alpha}_i = 6{,}0$ Å$^3$ , $\gamma_i^2 = 36$ Å$^3$

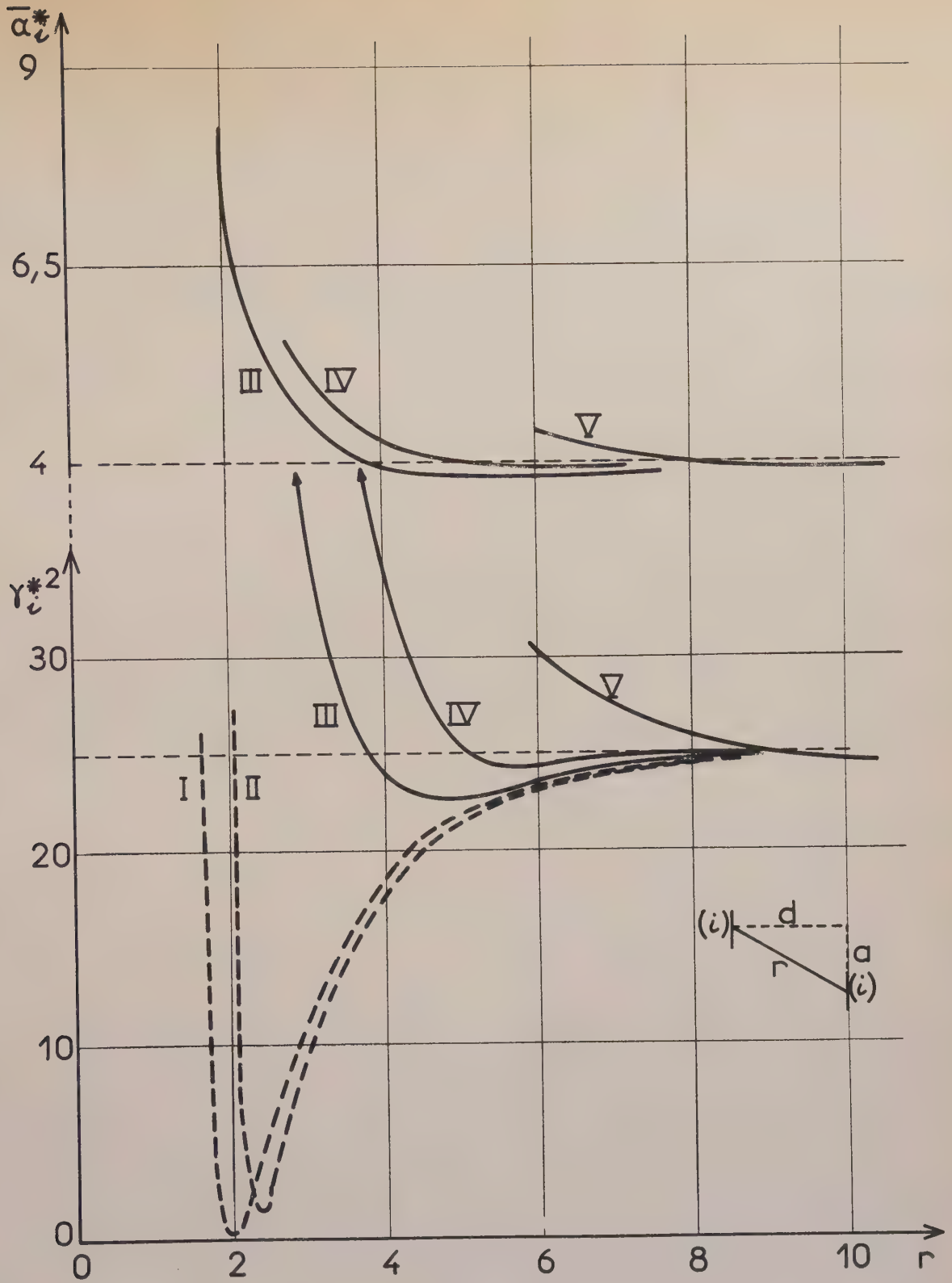



Fig. 5 - Variation des anisotropies optiques $\gamma_i^{*2}$ et des polarisabilités optiques moyennes $\overline{\alpha}_i^*$ de liaisons perturbées : position transsoïde

Courbes I et II : position cissoïde (a = o) ; $\gamma_i^2 = 25$ Å$^6$; $\overline{\alpha}_i = 2{,}6$ Å$^3$ (I) et $\overline{\alpha}_i = 4$ Å$^3$ (II)

Courbes III, IV et V : position transsoïde $\overline{\alpha}_i = 4$ Å$^3$ ; $\gamma_i^2 = 25$ Å$^6$; a = 2 Å (III), a = 4 Å (IV) et a = 6 Å (V)

bilité optique des liaisons. Par contre si r est supérieur à $a\sqrt{3}$ la polarisabilité optique moyenne apparente est inférieure à $\bar{\alpha}_i$, mais la distance r est alors grande, et l'effet de l'interaction tend à devenir négligeable.

Comme $\bar{\alpha}_i^*$, l'anisotropie optique $\gamma_i^*$ peut théoriquement être exaltée ou diminuée en position transsoïde, suivant la distance entre les liaisons ; mais là encore quand l'effet de l'interaction est sensible, c'est une exaltation de l'anisotropie optique moléculaire qui intervient.

La figure 5 met en évidence une continuité entre les courbes relatives aux positions cissoïde (courbes en pointillés) et transsoïde. Ce résultat devait être attendu, puisqu'on peut concevoir un passage continu d'une forme à l'autre suivant la valeur de a. Cette continuité apparaît également dans les expressions de $\bar{\alpha}_i^*$ et de $\gamma_i^{*2}$ (liaison i dans le plan oxy et parallèles à l'axe ox).

cissoïde : $$\bar{\alpha}_i^* = \bar{\alpha}_i - \frac{\alpha_i^2{}_{xx} - \alpha_i^2{}_{yy}}{3\,r^3}$$

$$\gamma_i^{*} = \gamma_i^2 - \frac{\gamma_i(2\,\alpha_i^2{}_{xx} + \alpha_i^2{}_{yy})}{r^3} + \frac{\alpha_i^4{}_{xx} + \alpha_i^2{}_{xx}\,\alpha_i^2{}_{yy} + 7\alpha_i^2{}_{yy}}{r^6}$$

transsoïde : $$\bar{\alpha}_i^* = \bar{\alpha}_i + \frac{\alpha_i^2{}_{xx} - \alpha_i^2{}_{yy}}{3\,r^5}(2\,a^2 - d^2)$$

$$\gamma_i^{*2} = \gamma_i^2 + \frac{\gamma_i(2\,\alpha_i^2{}_{xx} + \alpha_i^2{}_{yy})(2\,a^2 - d^2)}{r^5} + \frac{1}{2}\,\Sigma\,(\Delta\alpha_{i\,xx} - \Delta\alpha_{i\,yy})^2$$

$$+ 3\,\Sigma\;\Delta\alpha_{i\,xy} \cdot \Delta\alpha_{i\,yx}$$

avec $$\Delta\alpha_{i,xx} = \alpha_{i,xx}^2 \cdot \frac{3\,x^2 - r^2}{r^5}$$

.....

.... $$\Delta\alpha_{i,xy} = \alpha_{i,xx}\;\alpha_{i,yy} \cdot 3\,xy/r^5$$

On voit aisément qu'en faisant a = 0 (d = r) dans le deuxième jeu d'équations, on retrouve les premières.

En conclusion, le sens même de la variation de $\bar{\alpha}_i^*$ et de $\gamma_i^*$ dûe à l'interaction entre deux dipôles dépend de leur orientation relative (voir tableau II) (2).

Tableau II

Variations de $\bar{\alpha}_i^*$ et $\gamma_i^*$ dûes à l'interaction électrostatique entre liaisons polarisables parallèles.

| Position | $\bar{\alpha}_i^*$ | $\gamma_i^*$ |
|---|---|---|
| cissoïde | diminution | diminution |
| transsoïde | exaltation | exaltation |

Les résultats de cette étude sont extrapolables à celle de la polarisabilité optique moléculaire moyenne apparente, $\bar{\alpha}^*$, et de l'anisotropie optique moléculaire apparente, $\gamma^{*2}$, d'un composé contenant ces deux liaisons en interaction. En effet, il est évident que $\bar{\alpha}^*$ varie comme $2\,\bar{\alpha}_i^*$ (la polarisabilité optique moléculaire moyenne étant la somme des polarisabilités optiques moyennes de liaisons) ; il en est de même de $\gamma^{*2}$ qui varie généralement dans le même sens que $\gamma_i^{*2}$.

## B - APPLICATION A L'ETUDE DE QUELQUES COMPOSES ORGANIQUES -

Pour illustrer l'intérêt de cette étude d'interaction électrostatique entre liaisons chimiques, nous considèrerons quelques cas classiques de désaccord entre valeurs calculées et expérimentales de l'anisotropie optique moléculaire (dihalogéno-1,2 éthanes, cyclohexane, naphtalènes et anthracènes substitués en péri). Mais au préalable, nous envisagerons le problème des alcanes normaux dont les anisotropies optiques expérimentales ont été utilisées pour calculer les valeurs correspondantes des liaisons C-C ($\gamma_C$) et C-H ($\gamma_H$) (13).

### I - LES ALCANES NORMAUX

a) Le paramètre d'anisotropie optique $\Gamma$

L'interprétation des anisotropies optiques moléculaires expérimentales des alcanes normaux permet de déterminer un paramètre d'anisotropie optique $\Gamma$ (13) égal à :

$$\Gamma = \gamma_C - 2\,\gamma_H \qquad [16]$$

où $\gamma_C$ et $\gamma_H$ sont les anisotropies optiques des liaisons C-C et C-H.

La valeur expérimentale de $\Gamma$:0,87 $\mathring{A}^3$ est relativement élevée (13) ; elle permet d'accéder aux valeurs de $\gamma_C$(1,31 $\mathring{A}^3$) et de $\gamma_H$ (0,22 $\mathring{A}^3$). Certains auteurs ont été surpris par l'importance de cette dernière anisotropie de liaison assez peu polarisable (14), bien que les déterminations les plus récentes confirment l'ordre de grandeur de $\Gamma$ (14). Nous allons montrer sur l'exemple de l'éthane que cette importante anisotropie ($\gamma_H$) résulte en partie de l'interaction électrostatique entre liaisons C-H vicinales.

Prenons une molécule d'éthane fictive dans laquelle les liaisons C-H seraient isotropes (voir fig. 6) :

$$\alpha_{//}^{H} = \alpha_{\perp}^{H} = \bar{\alpha}_H \qquad [17]$$

---

(*) Pour illustrer de façon simple le calcul qui a été effectué complètement en tenant compte en plus des interactions entre liaisons C-H en position gauche.

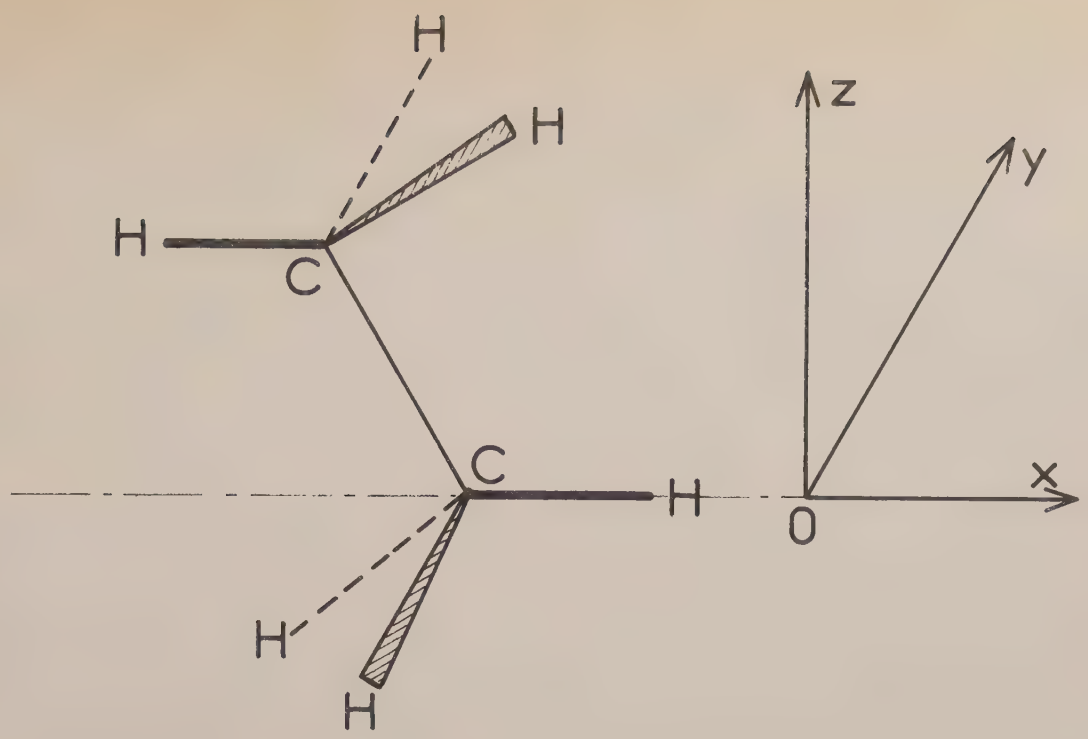



Fig. 6

En ne tenant compte que de l'interaction entre deux liaisons C-H anti transsoïdes(*) et en prenant le référentiel de la fig. 6, on trouve que :

$$\Delta \underline{\alpha_H} = \underline{\alpha_H}\ \underline{T}\ \underline{\alpha_H} = \bar{\alpha}_H^2\ \underline{T} \qquad [18]$$

d'où :

$$\underline{\alpha_H}^* = \begin{vmatrix} \bar{\alpha}_H + \bar{\alpha}_H^2\, T_{xx} & 0 & \bar{\alpha}_H^2\, T_{xz} \\ 0 & \bar{\alpha}_H + \bar{\alpha}_H^2\, T_{yy} & 0 \\ \bar{\alpha}_H^2\, T_{zx} & 0 & \bar{\alpha}_H + \bar{\alpha}_H^2\, T_{zz} \end{vmatrix} \qquad [19]$$

(*) Pour illustrer de façon simple le calcul qui a été effectué complètement en tenant compte en plus des interactions entre liaisons C-H en position gauche.

Avec le référentiel choisi : $T_{xy} = T_{yx} = T_{yz} = 0$ ; $T_{xz} = T_{zx} \neq 0$. Or, d'après la définition de $\underline{T}$, sa trace est nulle :

$$T_{xx} + T_{yy} + T_{zz} = 0 \qquad [20]$$

d'où

$$\bar{\alpha}_H^* = \bar{\alpha}_H \qquad [21]$$

et : $$\gamma_H^{*2} = \frac{1}{2}\ \bar{\alpha}_H^4 [(T_{xx} - T_{yy})^2 + (T_{yy} - T_{zz})^2 + (T_{zz} - T_{xx})^2] + 3\ \bar{\alpha}_H^4\ T^2_{xz} \qquad [22]$$

Or cette dernière expression n'est pas nulle, malgré notre hypothèse initiale ($\gamma_H = 0$) ; une équation analogue a été obtenue en tenant compte des interactions entre toutes les liaisons C-H. Pour évaluer quantitativement cette anisotropie optique, nous avons utilisé la valeur expérimentale de $\bar{\alpha}_H$ ($0{,}67_0$ Å$^3$) ; le calcul de $\gamma_H^{*2}$ exige, en outre, la connaissance de la position des dipôles induits sur les liaisons C-H. Nous rencontrons ici la difficulté majeure de cette étude d'interaction ; les avis à ce sujet sont partagés : certains proposent de les placer à la limite des rayons de covalence des atomes liés, d'autres au niveau de l'atome le plus électronégatif (15, 16, 17). Dans le cas des liaisons C-H, on peut choisir raisonnablement la première hypothèse : nous supposerons donc que le dipôle se trouve à 0,77 Å de l'atome de carbone. Le calcul conduit alors à $\gamma_H^* = 0{,}30$ Å$^3$ , valeur faible, mais non négligeable.

En réalité les liaisons C-C et C-H sont intrinsèquement anisotropes ; le calcul précédent montre qu'à leur anisotropie optique fondamentale vient se superposer une anisotropie apparente due à l'interaction des liaisons. On est alors moins surpris de la valeur relativement élevée du paramètre $\Gamma$.

b)Les isomères de rotation trans et gauches

A température ambiante, un alcane normal liquide ou gazeux se présente généralement sous la forme d'un mélange d'isomères de rotation trans et gauches (cf. l'exemple du butane normal sur la fig.7). Les liaisons n'ayant pas la même orientation dans ces isomères, leur interaction doit conduire à des anisotropies optiques et des polarisabilités optiques moyennes apparentes théoriquement différentes dans les formes trans et gauches. Il est essentiel de connaître l'importance de ces différences pour interpréter l'anisotropie optique moléculaire des alcanes normaux.

Nous n'essaierons pas de tenir compte des interactions entre toutes les liaisons d'un alcane normal. Stein et Rowell (18) ont montré récemment que, même dans le cas de l'éthane, le calcul était déjà très long. Nous ne ferons intervenir, en première approximation, que les liaisons vicinales. Comme nous

voulons simplement évaluer la différence d'effet sur l'anisotropie optique et

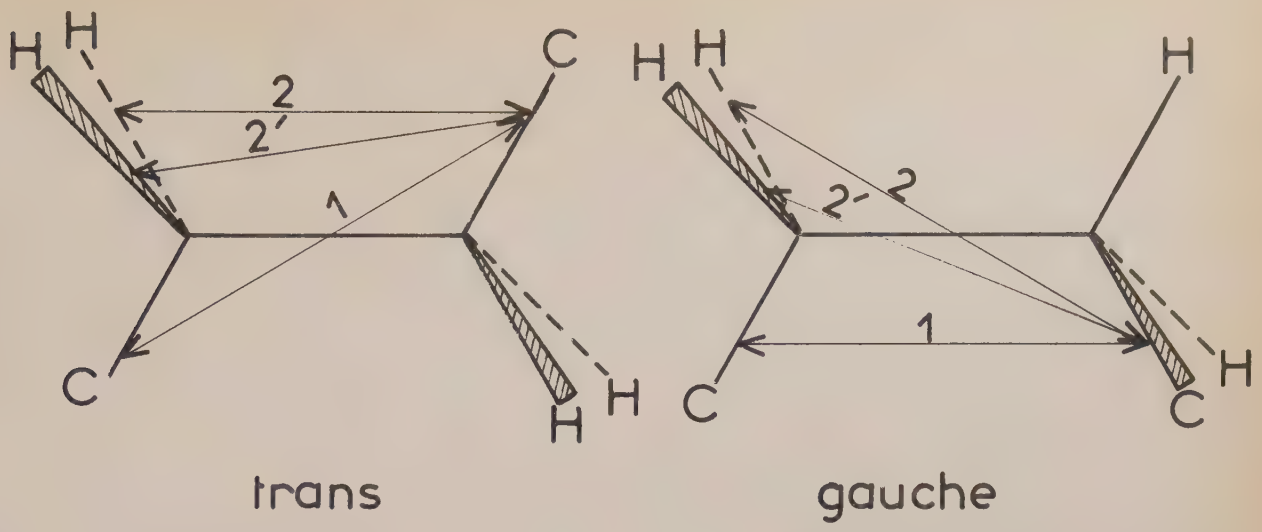



Fig. 7

la polarisabilité optique moyenne des conformations trans et gauche, nous n'étudierons que les interactions du type 1,2 et 2' de la figure 7,(l'interaction entre la liaison centrale C-C et les autres liaisons est évidemment indépendante de la conformation ; il en est de même des interactions entre liaisons C-C et C-H portées par un même atome de carbone).

Nous ne connaissons évidemment pas les grandeurs $\gamma_C$, $\bar{\alpha}_C$, $\gamma_H$ et $\bar{\alpha}_H$ des liaisons sans interaction. Pour faire ce calcul, nous prendrons les valeurs moyennes tirées de l'expérience, quand on admet qu'elles sont identiques dans toutes les conformations (14).

$$\gamma_C = 1{,}31 \ \text{Å}^3 \ ; \ \bar{\alpha}_C = 0{,}51_2 \ \text{Å}^3 \ ; \ \gamma_H = 0{,}22 \ \text{Å}^3 \ ; \ \bar{\alpha}_H = 0{,}67_0 \ \text{Å}^3 \ .$$

Nous admettrons que les dipôles induits sont situés au centre des liaisons C-C, puisque les atomes liés sont identiques. Les valeurs calculées des grandeurs apparentes : $\gamma_C^*$ , $\bar{\alpha}_C^*$, $\gamma_H^*$ et $\bar{\alpha}_H^*$ sont données dans le tableau III.

Tableau III

Valeurs apparentes des anisotropies optiques et polarisabilités optiques moyennes des liaisons C-C et C-H pour les isomères de rotation du butane.

| Conformation | Interactions (*) | $\gamma_C^*$ | $\overline{\alpha}_C^*$ | $\gamma_H^*$ | $\overline{\alpha}_H^*$ |
|---|---|---|---|---|---|
| trans<br>gauche | 1 | 1,43<br>1,25 | $0,56_4$<br>$0,49_6$ | 0,22 | 0,670 |
| trans<br>gauche | 1 + 2 + 2' | 1,36<br>1,29 | $0,53_2$<br>$0,50_6$ | 0,20<br>0,25 | $0,66_7$<br>$0,68_6$ |

(*) cf. fig. 7

L'anisotropie optique et la polarisabilité optique moyenne apparentes des liaisons C-C et C-H sont pratiquement les mêmes dans les deux conformations. On notera que la différence serait plus grande si deux liaisons seulement étaient en interaction (tableau III, interaction 1) ; les perturbations créées par les trois liaisons qui font face à une liaison C-C ou C-H donnée se compensent presque totalement.

Ce résultat, bien qu'obtenu à l'aide de calculs approchés, justifie l'adoption d'anisotropies optiques et de polarisabilités optiques moyennes de liaisons identiques dans les conformations trans et gauches(*).

Pour les alcanes normaux à cinq atomes de carbone et plus, les conformations de type gauche-gauche qui impliquent deux liaisons parallèles en position 1-3 (donc cissoïdes) présentent certainement des interactions nettement plus importantes (cf. le cas du cyclohexane) ; toutefois, les populations de ces conformations sont très faibles et par suite les grandeurs moléculaires ne peuvent pas être sensiblement affectées.

2 - LES CYCLANES

Pour le cyclohexane, nous avons déjà constaté (cf. introduction) le

(*) Ce calcul montre que la polarisabilité optique moyenne et donc la réfraction moléculaire d'un composé existant sous diverses conformations n'est pas rigoureusement indépendante de la température (3).

désaccord important entre valeur calculée (3,03 $\mathring{A}^6$) et valeur expérimentale(*) (1,98 $\mathring{A}^6$) (19) de l'anisotropie optique moléculaire ($\gamma^2$) ; l'additivité des polarisabilités optiques des liaisons n'est donc pas satisfaite. Dans cette molécule, des atomes non directement liés sont cependant proches, (carbone en position 1,5, hydrogènes axiaux) ; cette situation est similaire à celle évoquée pour les isomères gauche-gauche des alcanes normaux. Les liaisons C-C sont parallèles deux à deux, en position cissoïde à 2,5 $\mathring{A}$ l'une de l'autre, donc dans des conditions de très forte interaction électrostatique (cf. fig. 4).

Nous avons calculé l'anisotropie optique moléculaire apparente en tenant compte de ces interactions :

$$\gamma^{*2}_{\text{calculé}} \quad \begin{cases} = 2,25\ \mathring{A}^6 & \text{(interaction entre liaisons C-C seulement)} \\ = 1,80\ \mathring{A}^6 & \text{(interactions entre liaisons C-C et C-H)} \end{cases}$$

Malgré les approximations effectuées, la dernière valeur est relativement peu différente de $\gamma^2_{exp}$ ; il est donc raisonnable de considérer que l'interaction électrostatique entre liaisons est responsable de la faible valeur de l'anisotropie moléculaire du cyclohexane.

Par contre les anisotropies optiques moléculaires expérimentale et calculée sans interaction du cycloheptane et du cyclo-octane sont identiques (20).

Cycloheptane

$$\gamma^2_{exp} = 2,80 \pm 0,08\ \mathring{A}^6 \quad ; \quad \gamma^2_{calc}\ \text{(sans interaction)} = 2,75\ \mathring{A}^6$$

Cyclo-octane

$$\gamma^2_{exp} = 3,0 \pm 0,1\ \mathring{A}^6 \quad ; \quad \gamma^2_{calc}\ \text{(sans interaction)} = 3,0\ \mathring{A}^6$$

Il ne faut pas s'étonner de cet accord : en effet, dans le cycloheptane, deux liaisons C-C seulement sont approximativement en position cissoïde (au lieu de six dans le cyclohexane) et, dans le cyclo-octane, il n'y en a aucune.

### 3 - LES DIHALOGENO-1,2 ETHANES

Les anisotropies optiques et les polarisabilités optiques moyennes de ces composés ont été déterminées récemment à 25°C (cf. tableau IV) par

---

(*) Pour les différents cyclanes les valeurs expérimentales de $\gamma^2$ ont été déterminées par FOULANI et Clément (19, 20).

Clément et Malaval (21). Ces composés sont des mélanges d'isomères de rotation trans et gauches ; leurs poids statistiques sont connus dans les mêmes conditions (température, liquide pur) (22). Il existe par exemple deux fois plus de forme gauche du dichloro-1,2 éthane que de forme trans à température ordinaire. On connaît également l'anisotropie optique $\gamma_{C\ell}$ et la polarisabilité optique moyenne $\overline{\alpha}_{C\ell}$ des liaisons C-Cℓ dans les chloro-1 alcanes où les liaisons C-Cℓ ne sont en interaction qu'avec des liaisons C-C et C-H.

Tableau IV

Polarisabilité optique moyenne et anisotropie optique moléculaire du dichloro-1,2 éthane ($\gamma_{C\ell}$ = 2,42 Å$^3$ ; $\overline{\alpha}_{C\ell}$ = 2,605 Å$^3$).

| | Calculées sans interaction | | | Calculées avec interaction (a) | | | Expérimentales |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | trans | gauche | mélange | trans | gauche | mélange | mélange |
| $\gamma^2$ Å$^6$ | 17,4 | 4,5 | 8,80 | 25,7(b) | 5,07(c) | 11,95 | 12,0 ± 0,4 |
| $\overline{\alpha}$ Å$^3$ | 8,40 | | | 8,63 | 8,32 | 8,42 | 8,38 ± 0,02 |

(a) Le dipôle est situé sur la liaison C-Cℓ, à 1,72 Å de l'atome de carbone.
(b) $\gamma^*_{C\ell}$ = 2,88 Å$^3$ ; (c) $\gamma^*_{C\ell}$ = 2,30 Å$^3$.

L'anisotropie optique et la polarisabilité optique moyenne de chaque conformation du dichloro-1,2 éthane ont été calculées sans tenir compte de l'interaction entre les liaisons C-Cℓ , puis en en tenant compte (voir tableau IV) ; ces grandeurs relatives au mélange d'isomères (*) ont également été calculées. D'après le tableau IV, nous constatons que l'anisotropie optique moléculaire du mélange, calculée sans interaction, est très inférieure à la valeur expérimentale ; par contre, on obtient un bon accord en tenant compte

(*) Dans un mélange d'isomères sans interactions moléculaires, la polarisabilité optique moyenne et l'anisotropie optique moléculaire sont des grandeurs additives : il suffit de multiplier la grandeur relative à un isomère par son poids statistique, puis de faire la somme pour tous les isomères pour obtenir la grandeur relative au mélange. La polarisabilité optique moyenne $\overline{\alpha}$ calculée par simple additivité des polarisabilités de liaisons est indépendante de la conformation moléculaire.

de cette interaction ; cet accord est réalisé lorsque le dipôle induit dans chaque liaison C-Cℓ se trouve à 1,72 ± 0,03 Å du carbone (longueur de la liaison C-Cℓ : 1,76 Å). Cette hypothèse est raisonnable ; le dipôle doit se trouver assez près de l'atome de chlore, nettement plus électronégatif que le carbone(*).

Nous avons également étudié l'effet de l'interaction entre liaisons carbone-halogène dans le dibromo-1,2 éthane dans le liquide pur, ce composé est pour 71 % sous forme trans à température ordinaire (22) ; pour les calculs, nous avons utilisé l'anisotropie optique $\gamma_{Br}$ et la polarisabilité optique moyenne $\bar{\alpha}_{Br}$ de la liaison C-Br des bromo-1 alcanes.

La valeur de l'anisotropie optique moléculaire du mélange calculée sans interaction des liaisons C-Br est encore très inférieure à la valeur expérimentale (tableau V) comme dans le cas précédent. Si l'on tient compte de cette interaction il est possible d'obtenir simultanément l'accord entre les valeurs calculées et expérimentales de $\gamma^2$ et $\bar{\alpha}$ ; le dipôle devrait alors se trouver à 1,50 Å de l'atome de carbone (longueur de la liaison C-Br = 1,95 Å) ; le brome étant moins électronégatif que le chlore, il est logique que le dipôle soit plus près de la limite des rayons de covalence (0,77 Å) dans le cas du brome que dans celui du chlore.

Tableau V

Polarisabilité optique moyenne et anisotropie optique moléculaire du dibromo-1,2 éthane ($\gamma_{Br}$ = 3,16 Å$^3$ ; $\bar{\alpha}_{Br}$ = 3,75 Å$^3$).

| | Calculées sans interaction | | | Calculées avec interaction* (a) | | | Expérimentales |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | trans | gauche | mélange | trans | gauche | mélange | mélange |
| $\gamma^2$ Å$^6$ | 30,4 | 8,80 | 24,1 | 61,5(b) | 16,4(c) | 48,5 | 50,4 ± 1,5 |
| $\bar{\alpha}$ Å$^3$ | 10,69 | | | 10,90 | 10,50 | 10,78 | 10,77 ± 0,03 |

(a) Le dipôle est situé sur la liaison C-Br, à 1,50 Å de l'atome de carbone.
(b) $\gamma^*_{Br}$ = 4,26 Å$^3$ ; (c) $\gamma^*_{Br}$ = 3,06 Å$^3$.

(*) On retrouve là une difficulté inhérente à cette méthode de calcul : le choix d'un paramètre adaptable, la position du dipôle sur chaque liaison. On doit cependant remarquer que la marge d'incertitude sur ce paramètre est très faible (1,72 ± 0,03 Å) ; de plus, comme nous le verrons dans les mémoires suivants, on retrouve toujours cette valeur pour la position du dipôle sur les liaisons C-Cℓ.

## 4 - DERIVES SUBSTITUES DU NAPHTALENE ET DE L'ANTHRACENE

Les anisotropies optiques moléculaires expérimentales de quelques dérivés substitués du naphtalène et de l'anthracène sont données dans le tableau VI; ces valeurs ont été obtenues à température ordinaire par Lapouyade et BOTHOREL (23). Les isomères de position considérés devraient avoir, a priori, même anisotropie optique moléculaire ; en fait des valeurs plus fortes sont obtenues quand les substituants sont en position péri : 1-8 dans le naphtalène, 1,9 et 1, 8, 9 dans l'anthracène (cf. fig. 8). Il a été observé (24) qu'à cette position péri, correspondent des effets bathochromes anormaux sur les spectres d'absorption ultra-violette, et des perturbations des spectres d'absorption infra rouge.

Tableau VI

Anisotropies optiques moléculaires de dérivés naphtaléniques et anthracéniques.

| Dérivé | $\gamma^2$ Å$^6$ | Dérivé | $\gamma^2$ Å$^6$ |
|---|---|---|---|
| Naphtalène | | Anthracène | |
| dibromo 1,4 | 411 | chloro 1 méthyl 10 | 928 |
| dibromo 1,8 | 522 | chloro 1 méthyl 9 | 977 |
| Anthracène | | | |
| dichloro 1,8 méthyl 10 | 1085 | cyano 1 méthyl 10 | 963 |
| dichloro 1,8 méthyl 9 | 1191 | cyano 1 méthyl 9 | 1015 |

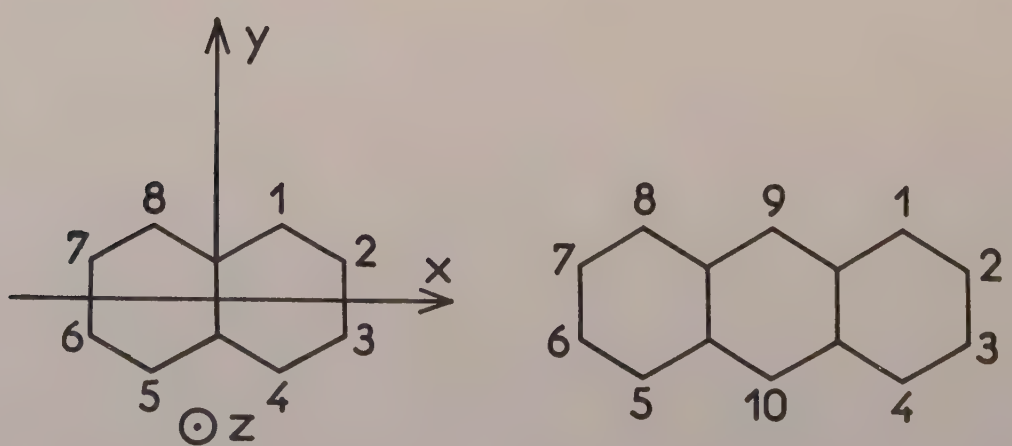



Fig. 8

Ces anomalies sont évidemment dues à une forte interaction des substituants en position péri. Clar et Marschalk (25) ont suggéré l'existence d'un recouvrement important des orbitales de ces substituants. Mais, ces perturbations pourraient résulter d'une forte interaction électrostatique entre les liaisons des substituants : en position péri, elles sont seulement à 2,4 $\mathring{A}$ environ l'une de l'autre.

Il n'est malheureusement pas possible d'apprécier quantitativement l'effet de l'interaction électrostatique entre ces liaisons sur l'anisotropie optique moléculaire de ces composés ; en effet, compte tenu de la forte interaction entre ces liaisons et le motif aromatique, il n'est pas possible d'accéder à leur polarisabilité optique moyenne.

Toutefois pour mettre en évidence le phénomène responsable de l'effet péri, une simple étude qualitative suffit.

Si l'interaction entre les substituants était négligeable, les anisotropies optiques moléculaires des composés substitués en péri et de leurs isomères de position seraient identiques (l'orientation des liaisons C-Br par rapport au squelette aromatique est la même dans les dibromo 1,4 et 1,8 naphtalènes)(*).

L'interaction électrostatique entre les liaisons substituées augmente légèrement leur anisotropie optique apparente dans les composés 1-4 (naphtalène) ou 1,10 et 1,8,10 (anthracène) ; par contre elle la diminue fortement quand ces liaisons sont en péri (cf. fig. 4 et 5)(***).

Or, l'anisotropie optique moléculaire $\gamma^2$ du composé aromatique substitué varie dans le même sens que l'anisotropie optique des liaisons substituées, comme le montre le tableau VII où sont données les valeurs de $\gamma^2$ du dibromo 1,4 naphtalène obtenues en donnant à l'anisotropie optique $\gamma_{Br}$ des valeurs différentes(**) ; la même conclusion serait obtenue avec les dérivés substitués de l'anthracène.

---

(*) La conjugaison entre le brome et le cycle aromatique est également la même qu'il soit en position 4 ou 8.

(**) Ces anisotropies optiques moléculaires ont été calculées à l'aide des polarisabilités optiques principales du naphtalène cristallisé déterminées par Vouks (26) ; $\alpha_{xx} = 24,4\ \mathring{A}^3$ ; $\alpha_{yy} = 18,20\ \mathring{A}^3$ ; $\alpha_{zz} = 9,6\ \mathring{A}^3$.

(***) En tenant compte de la distorsion des liaisons C-X on obtient une diminution de la valeur de $\gamma^2$ (27).

Tableau VII

Variation de l'anisotropie optique moléculaire du dibromo-1-4 naphtalène en fonction de l'anisotropie optique de la liaison C-Br.

| $\gamma_{Br}$ $\mathring{A}^3$ | $\gamma^2$ $\mathring{A}^3$ |
|---|---|
| 3,1$_6$ | 238 |
| 3,8 | 263 |
| 4,0 | 271 |
| 4,8 | 308 |

En résumé, l'interaction électrostatique entre substituants tend à diminuer fortement l'anisotropie optique moléculaire apparente des composés substitués en péri, et à augmenter légèrement celle de leurs isomères de position. Or, ce résultat est contraire à l'expérience. L'approximation du dipôle ponctuel n'est pas suffisante; il faudrait envisager d'autres méthodes plus élaborées. Cet échec nous suggère que l'anisotropie optique moléculaire, des composés substitués en péri, dépend également d'un phénomène autre que cette induction mutuelle. Comme nous l'avons déjà dit au début de ce mémoire, ce n'est qu'en tenant compte de l'interaction entre toutes les charges électriques de la molécule, qu'on peut espérer rendre vraiment compte de l'anisotropie optique moléculaire expérimentale. En attendant qu'une telle étude soit possible, en chimie théorique, et pour la préparer, une suggestion peut être faite à partir de nos résultats. Les deux atomes substitués étant à très courte distance l'un de l'autre en position péri, on peut s'attendre à une interaction entre les orbitales des atomes formant la liaison ; on comprend qu'une telle interaction modifie la polarisabilité de la molécule et donc son anisotropie optique moléculaire.

## C - CONCLUSION -

La loi d'additivité des polarisabilités optiques des liaisons chimiques permet généralement de rendre compte des anisotropies optiques moléculaires ainsi que des polarisabilités optiques moléculaires moyennes (théorie de la valence optique) ; on rencontre cependant quelques écarts entre les valeurs expérimentales et calculées. Nous avons montré, dans ce mémoire, qu'il est possible de rendre compte de certains de ces écarts par l'interaction électrostatique entre liaisons polarisables voisines. Nous avons développé, dans ce but, le calcul du tenseur de polarisabilité optique apparente de deux liaisons anisotropes en interaction, et mis en évidence l'influence de la conformation moléculaire et de la polarisabilité optique des liaisons en présence. Cette interaction a pratiquement le même effet dans les conformations trans et gauches des alcanes normaux. Pour les dichloro-1,2 et dibromo-1,2 éthanes et pour certains cyclanes, un accord satisfaisant entre les anisotropies optiques moléculaires expérimentales et calculées a été obtenu. Par contre, dans le cas des dérivés substitués en position péri du naphtalène et de l'anthracène, cette interaction n'est plus le phénomène principal ; nos résultats nous ont suggéré l'existence d'une interaction entre les orbitales atomiques des atomes proches.

D - APPENDICE -

Connaissant les polarisabilités optiques principales $\alpha_{//}^{i}$ et $\alpha_{\perp}^{i}$ de chaque liaison en présence et leur orientation réciproque (T), on peut calculer leur polarisabilité optique moyenne apparente $\bar{\alpha}_i^{*}$ et leur anisotropie optique apparente $\gamma_i^{*}$ à l'aide du tenseur $\underline{\underline{\Delta\,\alpha_i}}$ : $\underline{\underline{\Delta\,\alpha_i}} = \underline{\alpha_i}\,\underline{\underline{T}}\,\underline{\alpha_j}$ (la liaison j perturbe la liaison i)(*).

$$\underline{\underline{\Delta\,\alpha_i}} = \begin{vmatrix} \Delta\alpha_{i,xx} & \Delta\alpha_{i,xy} & \Delta\alpha_{i,xz} \\ \Delta\alpha_{i,yx} & \Delta\alpha_{i,yy} & \Delta\alpha_{i,yz} \\ \Delta\alpha_{i,zx} & \Delta\alpha_{i,zy} & \Delta\alpha_{i,zz} \end{vmatrix}$$

Cette matrice n'est généralement pas symétrique : $\Delta\,\alpha_{i,KL} \neq \Delta\,\alpha_{i,LK}$. D'après les définitions de la polarisabilité optique moyenne et de l'anisotropie optique, invariants tensoriels, on obtient :

$$\bar{\alpha}_i^{*} = \bar{\alpha}_i + \frac{\Delta\alpha_{i,xx} + \Delta\alpha_{i,yy} + \Delta\alpha_{i,zz}}{3}$$

$$\gamma_i^{*2} = \gamma_i^{2} + \Delta\gamma_i^{2} + \gamma_i\,(2\,\Delta\alpha_{i,xx} - \Delta\alpha_{i,yy} - \Delta\alpha_{i,zz})$$

avec : $\Delta\gamma_i^{2} = \frac{1}{2}\,\big|(\Delta\alpha_{i,xx} - \Delta a_{i,yy})^2 + (\Delta\alpha_{i,yy} - \Delta\alpha_{i,zz})^2 + (\Delta\alpha_{i,zz} - \Delta\alpha_{i,xx})^2\big| + 3\,(\Delta\alpha_{i,xy}\,\Delta\alpha_{i,yx} + \Delta\alpha_{i,yz}\,\Delta\alpha_{i,zy} + \Delta\alpha_{i,zx}\,\Delta\alpha_{i,xz})$ (**)

---

(*) Le système de référence oxyz est évidement commun aux deux liaisons ; il ne peut donc pas être principal pour les deux liaisons simultanément ; un tenseur de polarisabilité de liaison $\alpha_i$ ou $\alpha_j$, sinon les deux, prend une forme plus compliquée que celui de l'équation [4] (il n'est plus diagonal).

(**) Le tenseur $\underline{\underline{\Delta\,\alpha_i}}$ n'étant pas symétrique, il faut remplacer les termes tels que $\alpha^2_{xy}$ de l'équation [2] par des produits du type $\Delta\,\alpha_{i,xy}\,\Delta\,\alpha_{i,yx}$.

On calcule également l'anisotropie optique moléculaire apparente $\gamma^{*2}$, et la polarisabilité optique moléculaire moyenne apparente $\bar{\alpha}^{*}$. Le tenseur de polarisabilité optique moléculaire, $\underline{\alpha}$, prend la forme :

$$\underline{\alpha} = \begin{vmatrix} \sum_i (\alpha_{i,xx} + \Delta\alpha_{i,xx}) & \sum_i (\alpha_{i,xy} + \Delta\alpha_{i,xy}) & \sum_i (\alpha_{i,xz} + \Delta\alpha_{i,xz}) \\ \sum_i (\alpha_{i,yx} + \Delta\alpha_{i,yx}) & \sum_i (\alpha_{i,yy} + \Delta\alpha_{i,yy}) & \sum_i (\alpha_{i,yz} + \Delta\alpha_{i,yz}) \\ \sum_i (\alpha_{i,zx} + \Delta\alpha_{i,zx}) & \sum_i (\alpha_{i,zy} + \Delta\alpha_{i,zy}) & \sum_i (\alpha_{i,zz} + \Delta\alpha_{i,zz}) \end{vmatrix}$$

La sommation se fait sur toutes les liaisons i de la molécule. En utilisant les définitions habituelles de $\gamma^2$ et de $\bar{\alpha}$, on calcule ces grandeurs à l'aide des composantes du tenseur $\underline{\alpha}$. Ce tenseur est symétrique ; en effet $\alpha_{i,KL} = \alpha_{i,LK}$, et on montre aisément que lorsque deux liaisons, i et j s'influencent mutuellement :

$$\Delta\alpha_{i,LK} = \Delta\alpha_{i,KL}$$

d'où

$$\sum_i (\Delta\alpha_{i,KL}) = \sum_i (\Delta\alpha_{i,LK})$$

Remarques :

1°) Prenons deux liaisons 1 et 2 s'influençant mutuellement. Comme on n'atteint expérimentalement que des grandeurs moléculaires, $\gamma^2$, $\bar{\alpha}$, et non les grandeurs relatives aux liaisons, la comparaison théorie-expérience ne fait intervenir que la somme $\Delta\underline{\alpha}_1 + \Delta\underline{\alpha}_2$, jamais l'une de ces quantités prise isolément. C'est ce qu'avait remarqué Cantacuzène (3) en étudiant cet effet sur la réfraction moléculaire.

2°) Une liaison i peut être perturbée par plusieurs liaisons ; sa polarisabilité optique apparente devient :

$$\underline{\alpha}_i^{*} = \underline{\alpha}_i + \sum_j \underline{\alpha}_i \underline{T}_i^j \underline{\alpha}_j.$$

$\underline{T}_i^j$ est le coefficient géométrique reliant la liaison perturbée i à chaque liaison perturbante j.

On peut encore écrire :

$$\underline{\alpha}_i^{*} = \underline{\alpha}_i + \Delta\underline{\alpha}_i.$$

et les relations obtenues précédemment sont encore valables dans ce cas.

## BIBLIOGRAPHIE


1 - C. CLEMENT et P. FOULANI - C.R. Acad. Sci., 1968 (séance du 5 avril 1968) Série C. Chimie physique) (sous presse)

- P. PASCAL et A. PACAULT - C.R. Acad. Sci., 1944 ; 219, 657

2 - J. CANTACUZENE - J. chim. Phys., 1962, 59 (2) 186

J. CANTACUZENE - C.R. Acad. Sci., 1963, 3066-3069

3 - J. CANTACUZENE - J. chim. Phys. 1968, 65 (3) 492-532

4 - C. CLEMENT et P. BOTHOREL - J. chim. Phys. 1964, 1262-70

5 - C. CLEMENT et P. BOTHOREL - J. chim. Phys. 1964, 1282-88

6 - G. FOURCHE - J. chim. Phys. (sous presse)

7 - C. CLEMENT - C.R. Acad. Sci. 1962, 255 ; 863-864

8 - C. CLEMENT - C.R. Acad. Sci. 1957, 264 ; 1228-31

9 - P. BOTHOREL - J. colloïd. Sci. 1968, 27, 529

10 - A. SCHWEIG - Chem. phys. Letters 1967, 1 (4) 163

11 - R. HOFFMAN - J. chim. Phys. 1963, 39, 1397

12 - J.C.F. BÖTTCHER - Theory of electric polarisation. Elsevier publishers Company ; New York 1952

13 - P. BOTHOREL, C. CLEMENT et Ph. MARAVAL - C.R. Acad. Sci. 1967, 264, 568-570

14 - R.J.W. LE FEVRE, B.J. ORR, G.L.D. RITCHIE - J. chem. Soc. 1966 ; 273-280

- D.W. SAUNDERS, D.R. LIGHTFOOT, D.A. PEARSON - J. Polymer Sci. 1968 $A_2$ 6 1183

- M.V. VOLKENSTEIN - Configurational statistics of polymeric chains - Interscience publishers - New York 1963

15 - J.C. SLATER - Physical Rev. 1930, 36, 57

16 - A.E. REMICK - J. chem. phys. 1959, 31 (6), 1562-1574

17 - R.P. SMITH, T. REE, J.L. MAGEE et H. HEYRING - J. amer. Chem. Soc. 1951, 73, 2263

- C.P. SMYTH - Dielectric Behavior and Structure Mc Graw Hill Book Company, London 1955
- J.W. SMITH - Electric dipole moments Butterworths Scientific publications, London 1955

18 - R.L. ROWELL et R.S. STEIN - J. chem. phys. 1967, 47 (8), 2985

19 - P. FOULANI - Thèse 3ème cycle - Bordeaux 1967

20 - P. FOULANI et C. CLEMENT - Bull. Soc. chim (à paraître)

21 - C. MALAVAL et C. CLEMENT - C.R. Acad. Sc. 1967, 265, 1013-5
- C. MALAVAL - Thèse 3ème cycle - Bordeaux 1966, n°347

22 - Y. MORINO, S. MIZUSHIMA, K. KURATANI - J. chem. phys. 1950, 18, 754
- K. KURATANI, T. MIYAZAWA, S. MIZUSHIMA - J. chem. phys. 1953, 21,1411

23 - R. LAPOUYADE et P. BOTHOREL - C.R. Acad. Sci. 1967, 265, 1068-71

24 - H. BOUAS-LAURENT et R. LAPOUYADE - C.R. Acad. Sci. 1965, 260, 6922

25 - E. CLAR et C.H. MARSCHALK - Bull. Soc. chim. 1950, 433-444

26 - M.F. VOUKS - Rev. optiyka y Spectroskopiya (URSS) 1966, XX (4) ; 644-51

27 - M.A. DAVIDOVA et Yu.T. STRUCHKOV - Zh. Struckt. Khim. 1965, 6 (1), 113-122

28 - A. CARISTAN et H. BODOT - Bull. Soc. chim. 1967, 9, 3227

# CHAPITRE II

## ETUDE DE L'INTERACTION ELECTROSTATIQUE :

## ANISOTROPIES OPTIQUES MOLECULAIRES ET MOMENTS DIPOLAIRES

## DES TERTIOBUTYL-4 CHLORO-2 CYCLOHEXANONES CIS ET TRANS

## CHAPITRE II

# ETUDE DE L'INTERACTION ELECTROSTATIQUE ENTRE LIAISONS CHIMIQUES : ANISOTROPIES OPTIQUES MOLECULAIRES ET MOMENTS DIPOLAIRES DES t-BUTYL-4 CHLORO-2 CYCLOHEXANONES CIS ET TRANS

## A - ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE -

L'étude structurale d'une série d'α-chloro cétones acycliques a été abordée récemment (1) par l'analyse de leurs spectres d'absorption infrarouge et RMN (16), des moments dipolaires, des réfractions moléculaires et des anisotropies optiques moléculaires (43). Ces composés comportent deux liaisons chimiques polaires vicinales, très polarisables et anisotropes, qui ont des orientations relatives différentes dans les divers isomères de rotation que présentent ces α-chloro cétones. C'est un exemple typique de composés où l'interaction électrostatique entre liaisons voisines est forte et variable suivant la conformation moléculaire. Cantacuzène (3) a montré que cette interaction influençait fortement le moment dipolaire et la fréquence de vibration de valence $\nu_{C=O}$ de ces cétones ; au cours de cette étude, il a admis, en première approximation, que chaque liaison n'était polarisable que selon son axe.

Dans le précédent chapitre (2), nous avons évalué quantitativement l'effet de cette interaction électrostatique sur l'anisotropie optique moléculaire et la polarisabilité optique moyenne, dans le cas de liaisons anisotropes dont le tenseur de polarisabilité est quelconque. Pour effectuer ce calcul dans le cas particulier des liaisons C=O et C-Cℓ vicinales, nous devons connaître les tenseurs de polarisabilité de deux liaisons "sans interaction".

### 1 - POLARISABILITES OPTIQUES DES LIAISONS C-Cℓ ET C=O SANS INTERACTION*

Les polarisabilités optiques principales des liaisons C-Cℓ dans les composés acycliques et cyclaniques ont été déterminées récemment (tableau I) ;

---

*C'est-à-dire sans tenir compte de l'interaction entre ces deux liaisons.

les symboles utilisés ont été définis dans le précédent chapitre (2). On admet que la liaison C-Cℓ a une symétrie de révolution.

Tableau I

Polarisabilités optiques principales de liaisons

| liaison ou groupement C-X | $\bar{\alpha}_i$ (Å$^3$) | $\gamma_i$ (Å$^3$) | $\alpha_{//}^i$ | $\alpha_{\perp}^i$ |
|---|---|---|---|---|
| C - H (alcanes) | $0,67_0$ (4) | 0,22 (7) | 0,82 | 0,60 |
| C - C (alcanes) | $0,51_2$ (4) | 1,31 (8) | $1,38_5$ | $0,07_5$ |
| C - C (cyclanes) | 0,482 (5) | 1,14 (5) | $1,24_2$ | $0,10_2$ |
| C - $C(CH_3)_3$ | 8,34 (6) | 1,66 (*) | $9,44_7$ | $7,78_7$ |
| $R_2$ CH-Cℓ | $2,60_2$ (4) | 2,70 (9) | $4,40_5$ | $1,70_5$ |
| $(CH_2)_5$ CH-Cℓ (**)(e) | $2,60_2$ (4) | 2,80 (5) | $4,53_2$ | $1,73_2$ |
| (a) | $2,66_5$ (10) | 3,50 (10) | $4,99_8$ | $1,49_8$ |

(*) L'anisotropie optique du groupement tertiobutyle, $\gamma_T$ = 1,66 Å$^3$, a été obtenue à partir des anisotropies optiques moléculaires du t-butyl benzène (11), des alcanes ramifiés (12) et du t-butyl cyclohexane (5).

(**) Les interactions entre liaisons voisines n'étant pas exactement les mêmes dans les conformations axiale (a) et équatoriale (e) du chloro cyclohexane, les polarisabilités optiques principales de la liaison C-Cℓ ne sont pas identiques dans les deux positions.

---

Par contre, nous avons dû déterminer les polarisabilités optiques principales du groupe carbonyle. Cette liaison n'admettant pas la symétrie de révolution, les trois polarisabilités optiques principales $\alpha_{//}^{C=O}$, $\alpha_{\perp}^{C=O}$ et $\alpha_{\perp}^{C=O}$ sont différentes (cf. fig. 1).

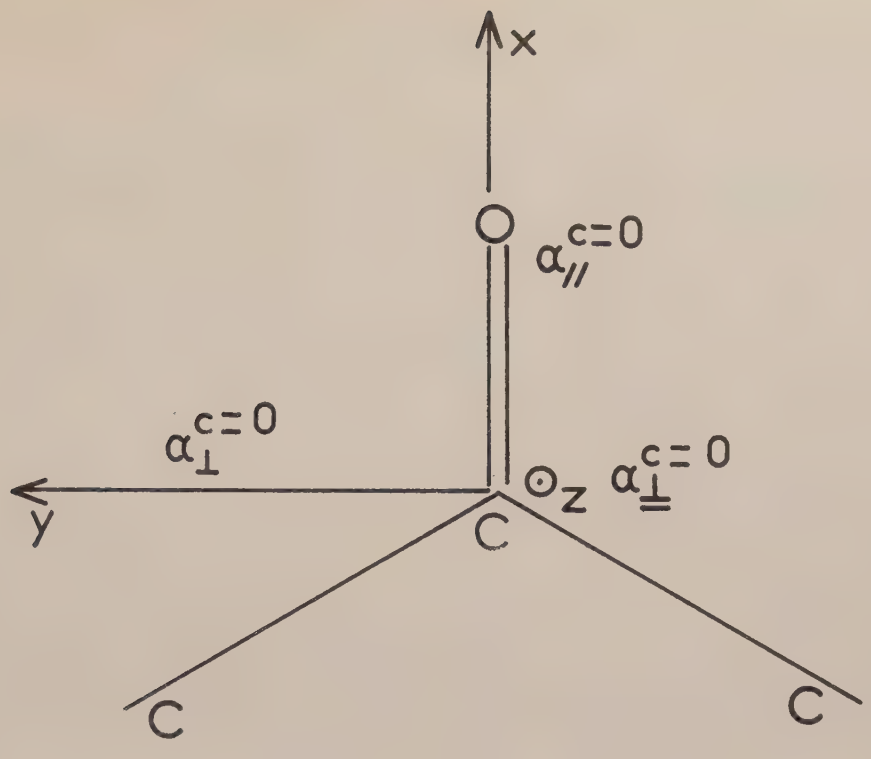



Fig. 1 - Directions des polarisabilités optiques principales du groupement carbonyle.

$$\underline{\alpha}^{C=O} = \begin{vmatrix} \alpha_{//}^{C=O} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp}^{C=O} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp}^{C=O} \end{vmatrix} \qquad [1]$$

Pour obtenir le nombre d'équations expérimentales suffisantes permettant le calcul simultané de ces trois polarisabilités optiques de la liaison C=O, nous avons déterminé les anisotropies optiques moléculaires et les polarisabilités optiques moyennes de quelques cétones(*) (tableau II). Les valeurs obtenues présentent parfois un léger effet de milieu que nous négligerons en première approximation.

---

(*) Nous remercions vivement Monsieur le Professeur J.E. Dubois et ses collaborateurs de nous avoir procuré certaines de ces cétones.

Tableau II

Anisotropies optiques moléculaires et polarisabilités optiques moyennes de quelques cétones ($\lambda$ = 5461 Å).

| Composé | $\bar{\alpha}$ Å$^3$ liquide pur | $\gamma^2$ Å$^6$ | | |
|---|---|---|---|---|
| | | liquide pur | Solution cyclohexane | Solution C $Cl_4$ |
| $CH_3-CO-CH_3$ | 6,426 | 4,32 ± 0,12 | 4,42 ± 0,13 | 4,75 ± 0,14 |
| $CH_3-CO-CH_2-CH_3$ | | | 5,76 ± 0,17 | 5,56 ± 0,17 |
| $CH_3-CO-C(CH_3)_3$ | | | 4,69 ± 0,15 | 4,88 ± 0,15 |
| $CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3$ | | | 5,86 ± 0,17 | 5,80 ± 0,17 |
| $(CH_3)_3C-CO-C(CH_3)_3$ | 18,04 | 4,86 ± 0,16 | 5,01 ± 0,16 | 4,75 ± 0,15 |
| | 11,07(*) | 7,26 ± 0,20 | 8,11 ± 0,25 | 7,60 ± 0,22 |
| | | | 13,83 ± 0,30 | 13,30 ± 0,27 |

(*) LE FEVRE et coll. (36) ont obtenu les valeurs suivantes $\bar{\alpha}_{calc}$ = 10,84 Å$^3$ $\bar{\alpha}_{mes}$ = 10,50 Å$^3$

Nous avons admis, en première approximation, que le groupe carbonyle avait le même tenseur de polarisabilité dans les diverses cétones acycliques, et que le tenseur de polarisabilité de la liaison C-C (O) était identique à celui d'une liaison C-C d'un alcane (tableau I). Pour déterminer séparément les polarisabilités optiques principales de la double liaison C=O, il suffit donc de connaître les anisotropies optiques moléculaires et les polarisabilités optiques principales de deux cétones ; parmi les cétones acycliques, nous avons choisi l'acétone et la ditertiobutyl-cétone car les angles de valence β=C-CO-C sont connus : respectivement 117°12' (20) et 127° (32).

L'anisotropie optique moléculaire de ces cétones a l'expression suivante :

$$\gamma^2 = \frac{1}{2}\left[(\alpha_{//}^{C=O} - \alpha_{\perp}^{C=O})^2 + (\alpha_{\perp}^{C=O} - \alpha_{\pm}^{C=O})^2 + (\alpha_{\pm}^{C=O} - \alpha_{//}^{C=O})^2\right] + \gamma_R^2(1+3\cos^2\beta)$$

$$+ 2\gamma_R\left[(\alpha_{//}^{C=O} - \alpha_{\perp}^{C=O})\cos\beta + (\alpha_{\perp}^{C=O} - \alpha_{\pm}^{C=O})\sin^2\beta/2 + (\alpha_{//}^{C=O} - \alpha_{\pm}^{C=O})\cos^2\beta/2\right] \quad [2]$$

R symbolyse la liaison carbone-groupement alcoyle (méthyle ou t-butyle) ; leur

polarisabilité optique moyenne est :

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{//}^{C=O} + \alpha_{\perp}^{C=O} + \alpha_{\perp\!\!\perp}^{C=O} + 2\,\alpha_{//}^{R} + 4\,\alpha_{\perp}^{R}}{3} = \bar{\alpha}_{C=O} + 2\,\bar{\alpha}_{R} \qquad [3]$$

Les valeurs expérimentales de $\gamma^2$ et de $\bar{\alpha}$ de ces deux cétones acycliques conduisent aux valeurs de $\alpha_{//}^{C=O}$, $\alpha_{\perp}^{C=O}$ et $\alpha_{\perp\!\!\perp}^{C=O}$ présentées dans le tableau III.

L'analyse des anisotropies optiques moléculaires et des polarisabilités optiques moléculaires moyennes de la cyclohexanone et de la t-butyl-4 cyclohexanone nous a permis de déterminer, de la même manière, les polarisabilités optiques principales du carbonyle dans ces cétones (tableau III) ; nous avons admis que ces molécules ont une conformation "chaise" *, le groupe t-butyle se trouvant en position équatoriale.

Tableau III

Polarisabilités optiques principales du groupe carbonyle.

| | cétones acycliques | cyclohexanones | Vouks (35) | Le Fèvre (36) |
|---|---|---|---|---|
| $\alpha_{//}^{C=O}$ Å | 2,80 ± 0,03 | 2,80 | 2,18 | 2,30 |
| $\alpha_{\perp}^{C=O}$ Å | 0,30 ± 0,03 | 0,97 | 1,01 | 1,40 |
| $\alpha_{\perp\!\!\perp}^{C=O}$ Å | 1,04 ± 0,03 | 0,85 | 0,78 | 0,46 |
| $\bar{\alpha}_{C=O}$ Å$^3$ | 1,38 (a)<br>1,36 (b) | $1,53_4$ (c) | $1,32_3$ (a) | $1,38_6$ (a) |

(a): dans l'acétone ; (b) : dans la di t-butyl cétone ; (c) : dans la cyclohexanone.

(*) Pour effectuer cette étude nous avons admis, en première approximation, pour la cyclohexanone, la conformation chaise "en géométrie classique" différente de la géométrie dite "expérimentale" préconisée par Eliel et coll. (30) ; mais voisine de celle que Y. OHNISHI et coll. (37) ont déterminée par spectrométrie micro onde.

Si les polarisabilités optiques longitudinales du groupement carbonyle sont identiques pour les deux types de cétones les valeurs des polarisabilités optiques transversales apparentes de la double-liaison C=O sont nettement différentes. Ce résultat n'est pas surprenant, la polarisabilité optique moyenne $\bar{\alpha}_{C=O}$ variant fortement d'une série à l'autre. Cette variation pourrait être due à la différence d'interaction électrostatique entre la liaison C=O et ses voisines dans ces composés (2). Nous avons également porté sur le tableau III, les valeurs proposées par d'autres auteurs. Il ne semble pas qu'ils aient tenu compte d'une différence possible entre cétones acycliques et cyclaniques.

Pour contrôler, dans la mesure du possible nos résultats, nous avons utilisé ces polarisabilités optiques principales pour calculer l'anisotropie optique moléculaire d'autres cétones :

- l'angle β de la méthyl t-butyl cétone n'est pas connu ; nous avons calculé son anisotropie optique moléculaire pour diverses valeurs de β (tableau IV) ; l'accord avec l'expérience ($\gamma^2 \# 5$ Å$^6$) est obtenu pour une valeur de β comprise entre 117° et 127°. Qualitativement, c'est bien le résultat qu'on doit attendre, cet angle devant être compris entre celui de l'acétone (117°12') et celui de la di t-butyl cétone (127°).

Tableau IV

Anisotropie optique moléculaire de la méthyl, t-butyl cétone.

| β | 117° | 120° | 127° |
|---|---|---|---|
| $\gamma^2_{\text{calculé}}$ Å$^6$ | 5,11 | 4,90 | 4,57 |

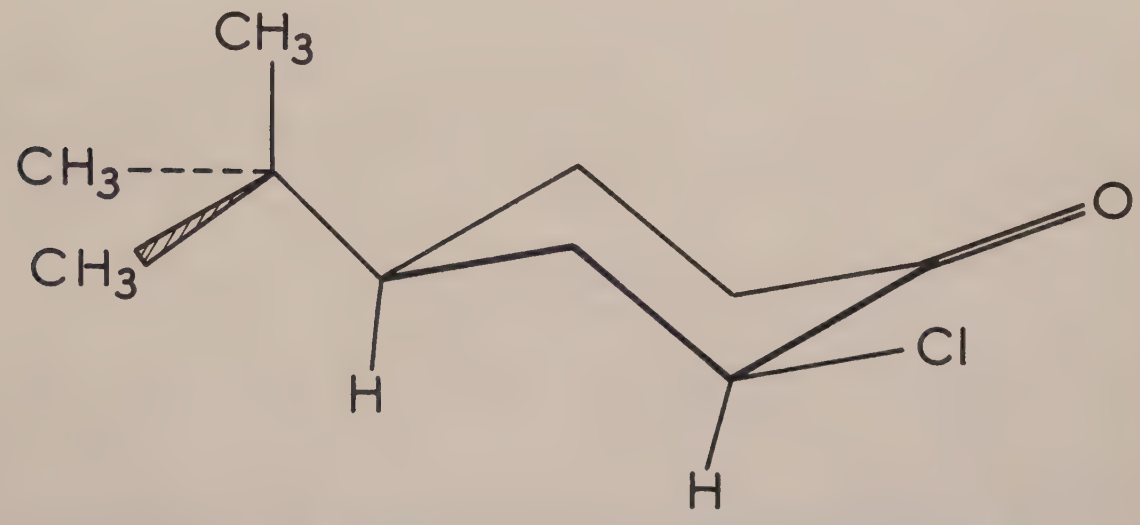
- pour la méthyl éthyl cétone, en admettant que l'angle β est voisin de 120°, nous avons calculé les anisotropies optiques moléculaires des deux isomères de rotation ($\gamma^2_{cis} = 6{,}72$ Å$^6$, $\gamma^2_{g} = 4{,}40$ Å$^6$) et celle du mélange à température ordinaire, en fonction de la différence d'énergie, $\Delta U^\circ_o = U^\circ_{o,\,g} - U^\circ_{o,\,cis}$, des deux conformations (13). La comparaison avec l'expérience conduit à $\Delta U^\circ_o = 650 \pm 200$ cal.mole$^{-1}$, en bon accord avec les valeurs correspondantes du propionaldéhyde : $800 \pm 200$ cal.mole$^{-1}$(14).

- par un calcul analogue, nous avons également déterminé la différence d'énergie entre les conformations cis et gauche du deuxième groupement méthyle de la di éthyl cétone : $\Delta U^\circ_o = 600$ cal.mole$^{-1}$ ; il n'existe pas, à notre connaissance, d'autre évaluation de cette quantité nous permet-

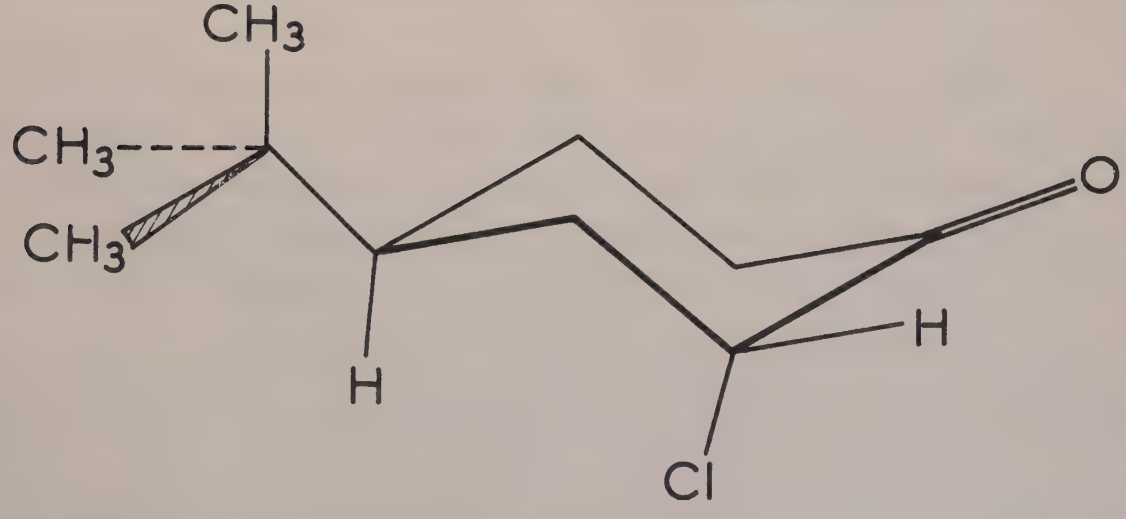
tant de contrôler ces deux valeurs. Toutefois, nous sommes en accord avec l'estimation qualitative de C. Romers et coll. (38) qui considèrent que l'isomère cis de ces deux composés est énergétiquement privilégié ; HIROTA et coll. (39) aboutissent, par contre, à une conclusion qualitativement opposée.

2 - INFLUENCE DE L'INTERACTION DES LIAISONS C-Cℓ ET C=O SUR L'ANISOTROPIE OPTIQUE ET LA POLARISABILITE OPTIQUE MOYENNE -

Les t-butyle-4 chloro-2 cyclohexanones cis et trans (fig. 2) sont des molécules de choix pour étudier l'interaction entre les liaisons très polarisables C-Cℓ et C=O. Le groupe encombrant t-butyle stabilise la molécule




t-butyl-4 chloro-2 cyclohexanone cis




t-butyl-4 chloro-2 cyclohexanone trans

Fig. 2

dans une configuration rigide ; l'orientation des deux liaisons est très différente dans les deux isomères ; en effet, les dièdres définis par la liaison centrale $C_1$-$C_2$ et chacune des liaisons $C_1$=O et $C_2$-Cℓ font un angle de -16° dans l'isomère cis et de 102° dans l'isomère trans (3, 15). Nous avons mesuré l'anisotropie optique moléculaire et la polarisabilité optique moléculaire de ces deux composés(*) à température ordinaire (tableau V).

Tableau V

| Valeurs | Isomère trans | | Isomère cis | |
|---|---|---|---|---|
| | $\gamma^2$ (Å$^6$) | $\bar{\alpha}$ (Å$^3$) | $\gamma^2$ (Å$^6$) | $\bar{\alpha}$ (Å$^3$) |
| calculées sans interaction | 5,48 | 20,83 | 20,01 | 20,83 |
| calculées avec interaction | 8,1 | 20,96 | 15,91 | 20,60 |
| expérimentales | 7,8 ± 0,6 | 20,97 ± 0,10 | 22,5 ± 0,7 | 20,45 ± 0,20 (**) |

Nous avons calculé $\gamma^2$ et $\bar{\alpha}$ à l'aide des polarisabilités optiques principales de liaisons des tableaux I et III, sans tenir compte d'une interaction possible entre les liaisons C-Cℓ et C=O ; les valeurs obtenues sont toutes en désaccord avec les valeurs expérimentales (cf. tableau V)(***). En tenant compte de l'interaction électrostatique entre ces deux liaisons, nous obtenons un accord satisfaisant dans le cas de l'isomère trans, à condition d'admettre que les dipôles sont à 1,15-1,20 Å de l'atome de carbone C, de la liaison $C_1$ = O, et à 1,70-1,75 Å de l'atome $C_2$ de la liaison $C_2$ - Cℓ (longueurs

(*) Nous exprimons notre gratitude à Monsieur le Professeur Cantacuzène et à Messieurs Dan Dicko et Pizzala pour nous avoir aimablement procuré des échantillons de ces composés.

(**) L'isomère cis étant solide à température ordinaire, nous avons déterminé sa réfraction moléculaire en solution dans le tétrachlorure de carbone ; la précision de la mesure de la réfraction moléculaire d'un liquide pur est supérieure à celle du même composé en solution.

(***) voir page suivante.

des liaisons : C=O = 1,22 Å ; C-Cℓ = 1,76 Å) ; ces dipôles seraient donc très près des atomes les plus électronégatifs, chlore et oxygène (33) ; remarquons que la position du dipôle sur la liaison C-Cℓ, déduite de ce calcul, est identique à celle que nous avions évaluée dans le dichloro-1,2 éthane à l'aide d'un calcul analogue (2).

Par contre, il n'est pas possible d'obtenir l'accord entre les valeurs calculées et expérimentales de $\gamma^2$ et de $\bar{\alpha}$ dans le cas de l'isomère cis(*). En effet l'interaction électrostatique entre les liaisons C-Cℓ et C=O ne peut, dans ce cas, que diminuer l'anisotropie optique moléculaire apparente (2) ; or la valeur calculée sans interaction est déjà inférieure à la valeur expérimentale.

Pour rendre compte de ce désaccord, il pourrait être envisagé que l'association intermoléculaire, importante pour ce composé (16), augmente l'anisotropie optique moléculaire apparente ; cette hypothèse est à rejeter car $\gamma^2$ est indépendant de la température (domaine : 10 à 80°C) s'il y avait association, une variation de température modifierait le pourcentage des isomères (16), et par suite l'anisotropie optique moléculaire "moyenne", donnée par l'expérience.

L'approximation du dipôle ponctuel ne suffisant pas à rendre compte des valeurs expérimentales, nous sommes conduits à admettre l'existence d'une interaction entre les orbitales atomiques du chlore et de l'oxygène dans cet isomère, comme dans d'autres composés où des atomes très volumineux sont également très près l'un de l'autre : composés aromatiques substitués en péri, etc... (2). La forme même des orbitales 2pn de l'atome d'oxygène se prête à ce recouvrement lorsque les liaisons C-Cℓ et C=O sont presque coplanaires comme

---

(***) Nous avons également mesuré la susceptibilité magnétique moléculaire de l'isomère cis :

$$\chi_M \text{ exp} = - (126,4 \pm 0,7)\ 10^{-6} \text{ C.G.S.}$$

Cette grandeur a été calculée par additivité des susceptibilités atomiques, selon la systématique de Pascal (44) :

$$\chi_M \text{ calc.} = - 132,46.10^{-6} \text{ C.G.S.}$$

L'interaction possible entre les liaisons C-C et C=O, est certainement, là encore, responsable de l'important désaccord observé.

(*) Des auteurs ont envisagé récemment que 10 % des molécules de t-butyl-4 bromo-2 cyclohexanone cis existent sous une forme flexible à température ordinaire (17) ; cette conformation semble cependant absente dans l'homologue fluoré (17). L'existence d'un faible pourcentage de molécules flexibles dans la t-butyl-4 chloro-2 cyclohexanone cis diminuerait l'anisotropie optique moléculaire calculée pour la conformation "chaise" (tableau V).

dans l'isomère cis (15, 18) (cf. fig. 3). Par contre, ce recouvrement d'orbitales serait négligeable dans la conformation trans, les atomes de chlore et d'oxygène étant beaucoup plus éloignés (O...Cl # 3,50 Å) que dans la conformation cis (O...Cl # 2,82 Å).

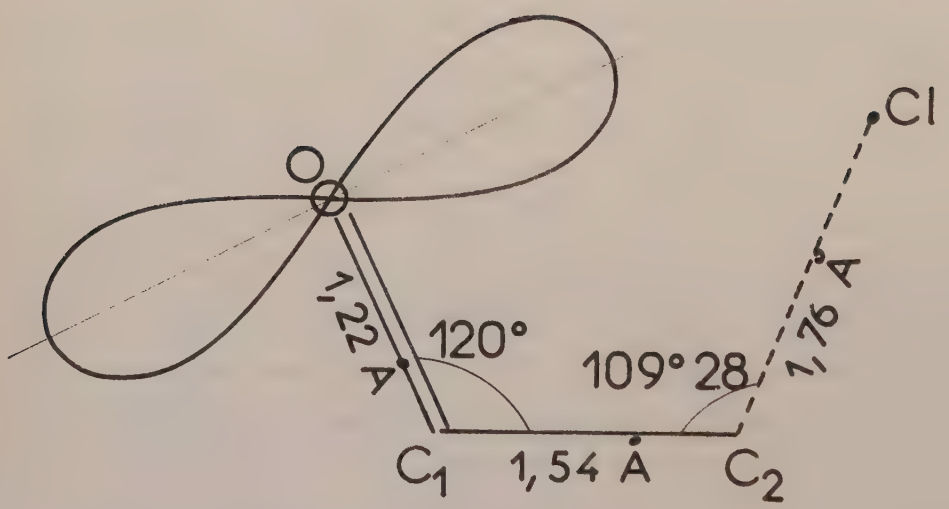



Fig. 3

## B - MOMENT DIPOLAIRE -

### 1 - INFLUENCE DE L'INTERACTION DES LIAISONS C-Cℓ ET C=O SUR LE MOMENT DIPOLAIRE

On interprète généralement les moments dipolaires permanents moléculaires en les considérant comme des combinaisons vectorielles de moments dipolaires de liaisons. Nous allons montrer que l'interaction électrostatique entre liaisons permet d'expliquer certains écarts à cette loi d'additivité, comme dans le cas de la polarisabilité optique moléculaire.

Soient deux liaisons polaires et polarisables, a-b et c-d, de moments dipolaires permanents $\vec{\mu}_{ab}$ et $\vec{\mu}_{cd}$, de tenseurs de polarisabilité $\underline{\alpha}_{ab}$ et $\underline{\alpha}_{cd}$. Si les deux liaisons sont proches, le dipôle de la liaison c-d induit sur la liaison a-b un moment $\vec{m}_{ab}$. Le moment dipolaire "apparent" de la liaison a-b est alors : $\vec{\mu}^{*}_{ab} = \vec{\mu}_{ab} + \vec{m}_{ab}$ [4] .

Ce moment induit $\vec{m}_{ab}$ dépend de la polarisabilité optique de la liaison a-b et du moment dipolaire permanent de la liaison c-d :

$$\vec{\mu}^{*}_{ab} = \vec{\mu}_{ab} + \underline{\alpha}_{ab}\,\underline{T}\,\vec{\mu}_{cd} = \vec{\mu}_{ab} + \Delta\vec{\mu}_{ab} \qquad [5]$$

$\underline{T}$ est un coefficient géométrique, fonction de l'orientation relative des deux liaisons, son expression est donnée dans la référence (2). Si celles-ci sont à courte distance, le terme correctif $\Delta\vec{\mu}_{ab}$ dû à leur interaction électrostatique n'est pas négligeable ; en outre, le calcul montre que $\Delta\vec{\mu}_{ab}$ est toujours de sens opposé à $\vec{\mu}_{ab}$ : l'interaction électrostatique diminue le moment de liaison apparent dans tous les cas. Cantacuzène (3) a déjà montré que cette interaction électrostatique permettait de rendre compte de la variation du moment dipolaire permanent des cétones α-chlorées en fonction de leur conformation ; cependant, il utilisait l'hypothèse un peu trop restrictive de liaisons polarisables seulement le long de leur axe. Nous avons repris cette étude en attribuant aux liaisons C=O et C-Cℓ les tenseurs de polarisabilité apparente déterminés précédemment. Nous avons pris comme moment dipolaire perturbateur la valeur "sans interaction" (par exemple $\vec{\mu}_{cd}$ et non $\vec{\mu}^{*}_{cd}$) ; cette approximation est suffisante, car nous verrons sur des exemples que l'interaction électrostatique ne modifie le moment dipolaire que de 20 % au plus.

### 2 - CALCUL DU MOMENT DIPOLAIRE SANS INTERACTION ELECTROSTATIQUE ENTRE LIAISONS VOISINES

L'analyse conformationnelle des molécules acycliques portant des substituants polaires vicinaux peut être abordée par l'étude des moments dipolaires. Si les déterminations expérimentales présentent peu de difficultés, par contre l'évaluation des pourcentages des différents isomères de rotation implique la

connaissance de leur moments dipolaires respectifs (19, 40)*. Le plus souvent, le calcul théorique des moments dipolaires est effectué sur la base d'un modèle simplifié négligeant la contribution des liaisons C-C et C-H et l'on attribue au moment de liaison la valeur du moment d'un groupe de liaisons. C'est ainsi que $\mu_{C=O}$ et $\mu_{C-Cl}$, par exemple, prennent respectivement les valeurs 2,90 D et 2,04 D de l'acétone et du chlorure d'éthyle (20, 25, 26). Des résultats récents ont montré les limites de ce modèle ; des écarts de l'ordre de 0,2 D ont été observés (spectrométrie micro onde) entre les moments dipolaires des isomères de rotation trans et gauche du fluoro-1 propane et entre les moments dipolaires des conformations axiale et équatoriale du fluorocyclohexane (24). La méthode de répartition de charges de Smith et coll. (22) permet de rendre compte de ces écarts ; cette méthode tient compte de la polarité de toutes les liaisons d'une molécule, elle constitue donc un modèle plus élaboré pour calculer les moments dipolaires.

Cette méthode semi-empirique conduit à évaluer le moment dipolaire d'une molécule comme la somme vectorielle de moment dipolaire de liaisons, toutes les liaisons de la molécule étant impliquées(**). Ces moments dipolaires de liaison ($\mu_{ij}$) sont liés linéairement aux charges nettes $\varepsilon$ des deux atomes de la liaison, les coefficients $\beta$ étant eux-mêmes, en première approximation, proportionnels à la polarisabilité optique longitudinale de la liaison :

$$Q_i^j = \mu_{ij}/R_{ij} = \alpha_{ij} + \beta_j^i \varepsilon_j - \beta_i^j \varepsilon_i$$

Les paramètres $\alpha_{ij}$ expriment la polarité intrinsèque de la liaison et sont calculés empiriquement à partir du moment dipolaire de molécules étalons. Les dipôles de liaisons sont assimilés à deux charges $Q_i^j$ et $-Q_j^i$ centrées res-

---

(*) Dans certains cas simples (19, 41), en particulier quand l'équilibre conformationnel s'établit entre deux isomères de rotation ayant des moments dipolaires très nettement différents, la variation du moment dipolaire expérimental avec la température permet une évaluation plus ou moins satisfaisante (42) non seulement de la différence d'énergie entre isomères mais également des moments dipolaires de ces isomères. Cette méthode ne peut être envisagée dans notre cas, car chaque α-chlorocétone acyclique implique a priori trois isomères de rotation (1, 43) ayant des énergies différentes.

(**) En fait, il est plus pratique, pour les molécules complexes, de calculer les barycentres des charges nettes $\varepsilon$ positives et négatives ; le moment dipolaire est donné alors par le produit de la somme des charges positives par la distance entre les barycentres.

pectivement sur les atomes i et j. La charge nette $\varepsilon_i$ de l'atome i est égale à la somme des charges nettes partielles $Q_i^j$. Dans le cas d'un atome lié exclusivement au carbone, la charge nette de cet atome (i par exemple) est liée linéairement à la charge nette du carbone :

$$\varepsilon_i = \gamma_{ic} + \beta_{ic}\ \varepsilon_c$$

avec $\gamma_{ic} = \dfrac{\alpha_{ic}}{1 + \beta_i^c}$ et $\beta_{ic} = \dfrac{\beta_c^i}{1 + \beta_i^c}$ (*)

Parmi les données nécessaires pour calculer les différents paramètres, nous adopterons comme Smith et coll. (22) les valeurs habituelles des longueurs $R_{ij}$ des liaisons, par contre pour les rayons $R_i$ et $R_j$ (**), ainsi que pour les polarisabilités longitudinales ($\alpha^{ij}$) nous faisons appel aux valeurs déterminées récemment avec des techniques plus satisfaisantes (tableau I). Pour déterminer les incréments $\alpha_{ij}$ et $\gamma_{ij}$ (tableau VII), nous avons utilisé des molécules dont les moments dipolaires et la géométrie ont été déterminés, si possible, par spectrométrie micro onde: par exemple, la valeur absolue de $\gamma_{HC}$ (tableau VII) a été obtenue en utilisant la molécule de propane (23) ; pour le signe du coefficient $\gamma_{HC}$, nous avons adopté la valeur négative correspondant à une polarité $C(\delta^+)$-$H(\delta^-)$

---

(*) Nous avons conservé le symbolisme de Smith et coll. pour le paramètre $\gamma_{ij}$ (exprimés en ues cgs) ; il ne faut pas le confondre avec $\gamma_i$ anisotropie optique de la liaison C-i (exprimée en $\mathring{A}^3$), ni $\alpha_{ij}$ avec les polarisabilités optiques principales $\alpha_{//}^{ij}$ et $\alpha_{\perp}^{ij}$ (exprimées en $\mathring{A}^3$).

(**) $R_{ij}$ est la distance entre les centres des atomes i et j ; $R_i$ représente la distance entre l'atome i et la position du dipôle ponctuel sur la liaison i-j (il est évident que $R_{ij} = R_i + R_j$) ; en l'absence de données expérimentales permettant de fixer cette position, Smith et coll. (22) ont choisi comme valeurs de $R_i$ et $R_j$ celles des rayons covalents. Quand les deux atomes liés ont une légère différence d'électronégativité (carbone-carbone, carbone-hydrogène) nous avons également pris comme valeurs de $R_i$ et $R_j$ les rayons de covalence. Le choix de $R_i$ et $R_j$ influe sur les valeurs des paramètres $\beta_{ij}$ et $\gamma_{ij}$, mais n'a qu'une influence très faible sur le moment dipolaire de la liaison, ou de la molécule, calculé par cette méthode (nous l'avons observé avec des composés aussi divers que l'acétone, le chlorure de méthyle, le chlorobenzène, la t-butyl-4, chloro-2, cyclohexanone). Puisque notre modèle des interactions électrostatiques entre liaisons chimiques (2) nous a conduit à des localisations précises des moments dipolaires induits, et par suite de la position du dipôle, nous devons adopter ces valeurs pour $R_i$ et $R_j$ (tableau VI).

qui donnent les résultats les plus satisfaisants (21). La valeur de $\alpha_{C_{IV-III}}$ pour une liaison entre un atome de carbone tétracoordonné $C_{IV}$ et un carbone tricoordonné $C_{III}$, n'est pas nulle a priori étant donné la différence d'électronégativité entre ces deux types d'atomes ; l'utilisation de trois molécules étalons ($X_2C{=}O$, $CH_3COX$, $(CH_3)_2C{=}O$ par exemple) devrait permettre, en principe, le calcul de cet incrément $\alpha_{C_{IV} - C_{III}}$ (en même temps que les incréments $\gamma_{XC}$ et $\gamma_{OC}$) : en fait, pour X = F ou Cℓ les valeurs de $\alpha_{C-C}$ sont obtenues avec une très grande indétermination ; étant donné la faible valeur obtenue pour cet incrément à partir de molécules "étalons" éthyléniques, nous avons admis, en première approximation, que $\alpha_{C_{IV} - C_{III}} = \alpha_{C_{IV} - C_{IV}} = 0$.

Tableau VI

Polarisabilités longitudinales $\alpha^{ij}$ et coefficients β

| Liaison i-j | $\alpha^{ij}$ (Å$^3$) | $R_i$(Å) | $R_j$(Å) | $\beta_i^j$ | $\beta_j^i$ | $\beta_{ij}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C - H | 0,82 | 0,77 | 0,32 | 0,444 | 2,203 | 0,139 |
| C - C | $1{,}38_5$ | 0,77 | 0,77 | 0,558 | 0,558 | 0,35 |
| C = O | 2,80 | 1,10 | 0,12 | 0,664 | 55,777 | 0,0126 |
| $RH_2C$ - Cℓ(a) | 3,82 | 1,65 | 0,11 | 0,279 | 62,854 | 0,0044 |
| $R_2HC$ - Cℓ(b) | 4,405 | 1,65 | 0,11 | 0,311 | 72,300 | 0,0044 |
| ⟨O⟩ - Cℓ(c) | 4,532 | 1,65 | 0,11 | 0,331 | 74,469 | 0,0044 |

(a) : dans les alcanes ; (b) : dans les alcanes et les cyclanes ; (c) : dans les composés aromatiques.

Un contrôle est effectué pour les paramètres $\gamma_{HC}$ et $\gamma_{O=C}$ en calculant le moment dipolaire de molécules dont la géométrie est également connue avec précision : méthyl-2 propane (23) : 0,12 D, (expérim : 0,13 D) ; formaldehyde (26,27) : 2,37 D, (exper : 2,31 D) ; acétaldéhyde (28) : 2,75 D, (exp = 2,69 D) ; pour ces deux derniers composés, nous avons utilisé l'hypothèse $\gamma_{C_{III} - H} = \gamma_{C_{IV} - H}$.

Afin de contrôler la validité du modèle nous avons calculé, à l'aide des paramètres des tableaux VI et VII, la répartition de charges nettes pour les isomères ortho et méta du dichlorobenzène et pour les cis et trans t-butyl-4, chloro-2 cyclohexanones. Nous avons obtenu les résultats du tableau VIII (1ère

Tableau VII

Incréments $\gamma_{i-j}$ des liaisons C-H, C=O et C-Cℓ

| Molécules étalons | μ (D) | Réf. | liaison i-j | $\gamma_{ij}$ | $\mu_{ij}$(D) |
|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3-CH_2-CH_3$ | 0,083 | 23 | C - H | 0,339 | 0,29 |
| $CH_3-CO-CH_3$ | 2,90 | 20,25 | C = O | 2,3201 | 2,65 |
| $CH_3-CH_2-C\ell$ | 2,04 | 26 | $-H_2C$ - Cℓ | 1,190 | 2,12 |
| $CH_3-CHC\ell-CH_3$ | 2,15 | 26 | -HC - Cℓ | 1,253 | 2,25 |
| | 1,56 | 26 | $C_{Ar}$-Cℓ | 0,8446 | 1,49 |

colonne). Si l'écart entre valeurs calculées et expérimentales est relativement faible pour les isomères trans et méta, nous constatons une différence très importante pour les isomères cis et ortho, mettant ainsi en évidence une limite au modèle de Smith et coll., lorsque deux substituants polaires vicinaux sont

Tableau VIII

Moments dipolaires calculés et expérimentaux de quelques molécules comportant deux liaisons voisines fortement polarisables.

| | $\mu_{calc.}$ (D) | | $\mu_{obs.}$ (D) |
|---|---|---|---|
| | sans interaction | avec interaction | |
| dichlorobenzène | | | |
| méta | 1,52 | 1,45 | 1,49-1,38 (26) (benzène) |
| ortho | 2,65 | 2,27 | 2,27 (26) (benzène) |
| t-butyl-4, chloro-2, cyclohexanone | | | |
| cis | 4,97 | 4,10 | 4,29 (benzène) (29)<br>4,13 ± 0,04 ($CC\ell_4$) cette étude |
| trans | 3,32 | 3,13 | 3,17 (benzène) (29) |

syn- peri- planaires (30). En effet ce modèle ne tient compte que de l'effet inductif qui agit le long des liaisons au prorata de leurs polarisabilités longitudinales ; il est nécessaire de considérer en plus l'effet de champ direct à travers l'espace entre deux substituants polaires, par exemple le champ du dipôle C=O crée, au niveau de la liaison C-Cℓ très polarisable, un moment dipolaire induit qui se composera avec le moment dipolaire de la liaison C-Cℓ ; réciproquement, le moment dipolaire de la liaison C=O devra également être corrigé pour tenir compte de l'influence du dipôle C-Cℓ.

3 - CALCUL DU MOMENT DIPOLAIRE AVEC INTERACTION ELECTROSTATIQUE ENTRE LIAISONS VOISINES -

Nous avons assimilé en première approximation les tenseurs de polarisabilité statique qui interviennent dans l'équation [5] aux tenseurs de polarisabilités optiques déterminés avec une longueur d'onde de 5461 Å ; cette approximation est valable dans le cas des liaisons C-Cℓ et C=O, les bandes d'absorption électronique de ces deux chromophores se situant à des longueurs d'onde beaucoup plus courtes que 5461 Å. Nous avons calculé ainsi les termes correctifs $\Delta\vec{\mu}_{ab}$ de l'équation [5] créés par l'interaction électrostatique des liaisons C-Cℓ et C=O dans les dichloro benzènes et les t-butyl-4, chloro-2 cyclohexanones. Ces vecteurs $\Delta\vec{\mu}_{ab}$ et les liaisons correspondantes sont pratiquement colinéaires (dans le cas des dichloro benzènes, l'angle est inférieur à 6°). Pour une liaison a-b donnée, le moment dipolaire $\mu_{ab}$ calculé sans interaction et le terme correctif correspondant $\Delta\vec{\mu}_{ab}$ sont donc également colinéaires, mais de signe opposé. Dans ces conditions l'effet de champ se manifeste essentiellement par une diminution des valeurs des dipôles de liaison et la nouvelle répartition de charges peut s'écrire : ($\varepsilon^*_i$ : nouvelle charge nette de l'atome i).

$$\varepsilon^*_{C\ell} = -\frac{(|\vec{\mu}_{C\ell C}| - |\Delta\vec{\mu}_{C\ell C}|)}{R_{C\ell C}} = \varepsilon_{C\ell} + \frac{|\Delta\vec{\mu}_{C\ell C}|}{R_{C\ell C}} \quad ; \varepsilon^*_{C(C\ell)} = \varepsilon_{C(C\ell)} - \frac{|\Delta\vec{\mu}_{C\ell C}|}{R_{C\ell C}}$$

$$\varepsilon^*_{O} = \varepsilon_{O} + \frac{\Delta\vec{\mu}_{O=C}}{R_{O=C}} \quad ; \quad \varepsilon^*_{C(O)} = \varepsilon_{C(O)} - \frac{|\Delta\vec{\mu}_{O=C}|}{R_{O=C}}$$

Les charges nettes des autres atomes de la molécule ne sont pas modifiées. Le calcul des moments dipolaires apparents de liaison ou du moment dipolaire apparent de la molécule est effectué à partir de cette nouvelle répartition de charges(tableau VIII, deuxième colonne). L'accord avec l'expérience est très bon dans le cas des dichloro benzènes(*). Dans le cas de la t-butyl-4, chloro-2,

(*) Il n'est pas possible de déterminer le tenseur de polarisabilité d'une liaison C-Cℓ conjuguée avec le cycle aromatique. Nous avons pris un tenseur de polarisabilité intermédiaire entre celui d'une liaison C-Cℓ d'un composé aliphatique (9)

cyclohexanone cis, la valeur du moment dipolaire en solution benzénique est nettement supérieure à celle obtenue dans le tétrachlorure de carbone. Abadie (31) a remarqué que cette différence était systématique avec les α chloro cétones ; il a conclu à l'existence d'un phénomène nouveau dans les solutions benzéniques, exaltant la valeur apparente de μ . En adoptant cette conclusion, nous constatons que les valeurs de μ calculées en tenant compte de l'interaction électrostatique entre les liaisons C=O et C-Cℓ sont très satisfaisantes. Nous proposons ainsi une correction du modèle de répartition de charges qui pourra éventuellement être utile pour la résolution d'autres problèmes que celui des moments dipolaires.

---

et celle qu'on obtient à partir de l'anisotropie optique moléculaire du chloro benzène en faisant porter tout l'effet de la conjugaison sur la liaison C-Cℓ (11). Cette approximation est suffisante pour calculer le terme correctif $\Delta\mu_{C\ell C}$ dans les dichloro benzènes ; nous avons vérifié que le choix d'un tenseur de polarisabilité différent, mais compris entre les limites précédentes ne modifiait pratiquement pas le moment dipolaire moléculaire calculé.

## C - CONCLUSION -

Nous avons calculé la polarisabilité optique moyenne $\bar{\alpha}$ et l'anisotropie optique moléculaire $\gamma^2$ des t-butyl-4, chloro-2 cyclohexanones cis et trans à l'aide de la théorie de la valence optique ; nous avons également calculé leurs moments dipolaires $\mu$ par la méthode de la répartition des charges de Smith et coll. (22). L'accord obtenu entre les valeurs expérimentales et calculées de $\bar{\alpha}$, $\gamma^2$ et $\mu$ de l'isomère trans est satisfaisant, à condition de tenir compte de l'interaction électrostatique entre les liaisons C-Cℓ et C=O. Dans le cas de l'isomère cis, nous avons obtenu encore cet accord avec le moment dipolaire, mais pour interpréter les valeurs experimentales de l'anisotropie optique et de la polarisabilité optique moyenne, nous avons été conduits à admettre l'existence d'un recouvrement des orbitales atomiques du chlore et de l'oxygène dans cet isomère. Il est surprenant que le moment dipolaire ne soit pas sensible à ce phénomène. On peut cependant concevoir que ce recouvrement augmente la mobilité électronique dans la zone de contact des orbitales, sans modifier pratiquement la répartition des charges électriques dans la molécule.

En attendant que les théories modernes de la chimie théorique permettent de calculer a priori les propriétés physiques moléculaires étudiées ici, on voit sur l'exemple des α-chloro cétones l'intérêt d'un calcul classique d'interaction électrostatique entre liaisons polaires et polarisables proches. Ces interactions, électrostatique ou par recouvrement d'orbitales, modifient sensiblement la polarité et la polarisabilité des molécules ; par suite, elles doivent avoir également une influence sur la réactivité chimique des molécules comportant des liaisons polaires et très polarisables. On peut espérer, comme Cantacuzène (3), qu'une meilleure connaissance de ces interactions permettrait de mieux comprendre l'influence d'un groupement fonctionnel sur une fonction voisine d'une molécule organique.

Nous remercions Monsieur le professeur Hoarau pour une intéressante discussion sur le sujet.

## D - PARTIE EXPERIMENTALE -

Les solvants et solutés utilisés ont été soigneusement distillés et desséchés sur tamis moléculaire de type 4 A, 4-8 mesh beads ; leur pureté a été contrôlée par chromatographie en phase gazeuse. Tous les liquides utilisés ont été dépoussiérés et défluorescés (12).

Les intensités dépolarisées diffusées par les solutions diluées des cétones et chlorocétones ont été mesurées par la technique habituelle (7, 12, 13). On a constaté qu'elles variaient linéairement en fonction de la concentration dans tout le domaine étudié. Les valeurs obtenues sont relatives à une longueur d'onde $\lambda = 5461$ Å, elles ont été calculées en prenant comme valeur absolue de l'intensité dépolarisée diffusée par le cyclohexane ramenée à l'unité d'éclairement incident et de volume diffusant : $23{,}15\ 10^{-8}\ cm^{-1}$.

BIBLIOGRAPHIE


1 - A. CARISTAN et H. BODOT - Bull. Soc. chim. 1967, 3227-3233.

2 - A. CARISTAN et P. BOTHOREL - J. chim. phys. (sous presse).

3 - J. CANTACUZENE - J. chim. phys. 1962, 59 (2), 186.
J. CANTACUZENE - C.R. Acad. Sci. 1963, 3066-3069.
J. CANTACUZENE - J. chim. phys. 1968, 65 (3), 492-532.

4 - C. CLEMENT - C.R. Acad. Sc. 1967, 264 ; 1228-1231.

5 - P. FOULANI - Thèse 3ème cycle - Bordeaux 1967.

6 - C. CLEMENT - C.R. Acad. Sci. (sous presse).

7 - C. CLEMENT et P. BOTHOREL - C.R. Acad. Sci. 1964 ; 258, 4054-4056.

8 - P. BOTHOREL, C. CLEMENT et P. MARAVAL - C.R. Acad. Sci. 1967, 264 ; 568-570.

9 - C. MALAVAL - Thèse 3ème cycle - Bordeaux 1966..

10 - P. FOULANI - Communication privée..

11 - A. UNANUE - Bull. Soc. chim. 1964, 573-578.

12 - C. CLEMENT et P. BOTHOREL - J. chim. Phys. 1964, 878-883 .

13 - P. BOTHOREL - J. Colloïd Sci. 1968, 27 ; 529.

14 - G.J. KARABATSOS et N. HSI - J. amer. Chem. Soc. 1965, 87, (13) 2864-2870.
S.S. BUTCHER et E.B. WILSON - J. chem. phys. 1964, 40, 1671.

15 - D.H.R. BARTON et R.C. COOKSON - Quart. Rev. 1956, 10, 44.

16 - A. CARISTAN et C. LUSSAN - C.R. Acad. Sc. (à paraître).

17 - N.L. ALLINGER, J. ALLINGER, L. WANG-CHOW et G.L. WANG - J. org. chem. 1967, 32, 522 .

18 - N.L. ALLINGER, J. CHOW-TAI et M.A. MILLER - J. amer. chem. soc. 1966 88, 4495.

19 - S. MIZUSHIMA - Structures of molecules and internal rotation - Academic Press - New York, 1954.

20 - R. NELSON et L. PIERCE - J. mole Spectrosc. 1965, 18, 344.

21 - H. BODOT et J. JULLIEN - Bull. Soc. chim. 1962 ; 1488 .

22 - R.P. SMITH, T. REE, L. MAGEE et H. EYRING - J. amer. chem. Soc. 1951 73 (5) 2263.

23 - D.R. LIDE - J. chem. phys. 1960, 33 (5), 1514-1522.

24 - L. PIERCE et J.F. BEECHER - J. amer. chem. soc., 1966, 88, 5406.

25 - J.D. SWALEN et C.C. COSTAIN - J. chem. phys. 1959, 31 (6), 1562-1574.

26 - A.L. Mc CLELLAN - Tables of experimental dipole moments - W.H. Freeman and C°, San Francisco 1963.

27 - K. TAKAGI et T. OKA - J. phys. Soc. Japan 1963, 18, 1174 .

28 - R.W. KILB, C.C. LIN, E.B. WILSON - J. chem. phys. 1957, 26, 1695.

29 - N.L. ALLINGER, J. ALLINGER, L.A. FREIBERG, R.F. CZAJA et N.A. LEBEL - J. amer. chem. Soc. 1960, 82, 5876 .

30 - E.L. ELLIEL, N.L. ALLINGER, S.J. ANGYAL, G.A. MORISSON - Conformational analysis - Interscience publishers, N.Y. 1965 .

31 - A. ABADIE - Thèse 3ème cycle - Toulouse 1967.

32 - J.O. HALFORD - J. chem. phys. 1956, 24 (4), 830-833 .

33 - A.E. REMICK - J. chem. phys. 1959, 31 (6) 1562-1574.
C.P. SMITH - Dielectric Behavior and Structure - M. Graw Hill-book C° London 1955 .
J.W. SMYTH - Electric dipole moments - Butterworths scientific publications - London 1955 .

34 - E.W. GARBISCH Jr - J. Amer. Chem. Soc. 1964, 86, 1780-1782 .
Y.H. PAN et J.B. STOTHERS - Can. J. chem. 1967, 45, 2943-2953 .

35 - M.F. VOUKS - Optika Spectroskopiya 1960, T VIII, 877-878 .

36 - C.G. LE FEVRE, R.J.W. LEFEVRE et B.P. RAO - J. chem. Soc. 1959, 3, 2340.

37 - Y. OHNISHI, K. KOZIMA - Bull. Soc. chim. Japan, 1968, 41 (6), 1323.

38 - C. ROMERS et J.E.G. CREUTZBERG - Rec. Trav. Chim., 1956, 75, 331.

39 - M. HIROTA, T. HAGIWARA, et H. SATONAKA - Bull. Soc. chim. Japan, 1967, 40 (10) 2439.

40 - H. BODOT, A. LERAY, L. PUJOL - Bull. Soc. chim. 1968, p. 251.

41 - T. CHIBA - Bull. chem. Soc. Japan, 1955, 28, 19.

42 - R. LAURICELLA - Thèse de Spécialité (chimie organique) - Marseille 1967.

43 - A. CARISTAN, H. BODOT, et P. BOTHOREL - Bull. Soc. chim. (à paraître).

44 - G. FOEX, C.J. GORTER, L.J. SMITS - Diamagnétisme, paramagnétisme, relaxation paramagnétique - 1957 - Masson.

# CHAPITRE III

## ISOMERES DE ROTATION D'UNE SERIE D'α-CHLORO CETONES ACYCLIQUES PROGRESSIVEMENT SUBSTITUEES

## (SYNTHESES ET SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGE DU CARBONYLE)

# CHAPITRE III

## ISOMERES DE ROTATION D'UNE SERIE D'α-CHLORO CETONES ACYCLIQUES PROGRESSIVEMENT SUBSTITUEES (SYNTHESES ET SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGE DU CARBONYLE )

### A - INTRODUCTION -

Les équilibres conformationnels des composés comportant deux substituants polaires vicinaux ont fait l'objet de nombreuses études, tout particulièrement dans le cas des dihalogénures ; pour les α-halogéno cétones, nous disposons également de données et d'analyses pour les structures cycliques ; par contre, les résultats sont beaucoup plus limités pour les α-halogéno cétones acycliques ; seules, la chloro-1 et la bromo-1 propanone-2 ont été étudiées par plusieurs méthodes physiques (4, 5, 31). Dans ces cas, les interactions électrostatiques entre l'halogène et le carbonyle sont les facteurs prépondérants qui régissent les équilibres conformationnels ; il nous a paru souhaitable d'envisager une contribution compétitive croissante des facteurs stériques en étudiant les molécules suivantes :

R-CO-CHCℓ-R'

1 chloro-1 propanone-2 ..... R = $CH_3$, R' = H

2 chloro-3 butanone-2 ..... R = R' = $CH_3$

3 chloro-4 hexanone-3 ..... R = R' = $CH_3 - CH_2$

4 diméthyl-2,5 chloro-4 hexanone-3 ..... R = R' = $(CH_3)_2CH$

5 tétraméthyl-2,2,5,5 chloro-4 hexanone-3 ... R = R' = $(CH_3)_3C$

6 méthyl-4 chloro-3 pentanone-2 ..... R = $CH_3$, R' = $(CH_3)_2CH$

Étant donné la complexité d'une telle étude, il était nécessaire d'utiliser plusieurs méthodes physiques; dans des publications ultérieures, nous envisagerons successivement les contributions de la résonance nucléaire magnétique, des moments dipolaires et de la diffusion RAYLEIGH dépolarisée à l'étude de ces molécules. Nous nous limiterons ici aux méthodes de synthèse de ces molécules et à l'étude des bandes d'absorption infrarouge correspondant à la vibration de valence $\nu_{C=O}$.

Étant donné les limites des méthodes physiques utilisées, des hypothèses raisonnables doivent être envisagées quant à la structure des isomères de rotation que nous considérons. Pour certaines molécules figurant dans le tableau I, il a été prouvé (par spectrométrie microonde ou par diffraction électronique) que les conformations de plus faible énergie correspondaient à une position « vis-à-vis » (éclipsée) du carbonyle et d'un des substituants du carbone voisin. Nous admettrons donc, comme *première hypothèse*, que les α-chlorocétones étudiées présentent *trois isomères de rotation (cis, $G_1$ et $G_2$) ayant respectivement le chlore, l'hydrogène et le substituant R' en position « vis-à-vis » par rapport au carbonyle* (fig. 1). Il est évident que des déviations par rapport à ces structures pourront être envisagées (angles Φ non rigoureusement égaux à 0 °, 120 ° et 240 °); l'isomère de rotation gauche du propionaldéhyde est un bon exemple de cette possibilité de déviation, l'angle dièdre entre le carbonyle et le méthyle étant estimé à 131 ° ± 6 ° (30). Dans une première approche du problème, nous négligerons le rôle des isomérie dues aux rotations de R et R'.

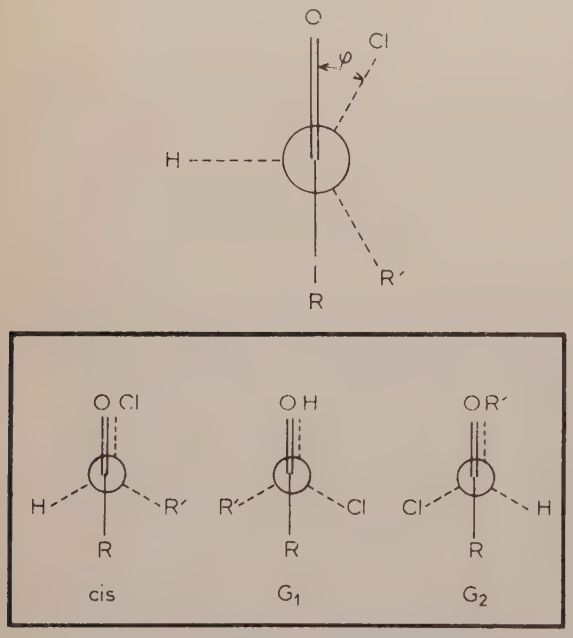



Fig. 1. — Conformation et isomères de rotation des α-chloro cétones acycliques.

Le tableau I donne les valeurs des barrières de rotation pour un certain nombre de composés carbonylés; nous constatons que la présence d'un groupement C = O diminue de façon substantielle la gêne à la rotation d'un groupement $CH_3$ (barrières environ trois fois moins hautes que celle de l'éthane); la forme de ces barrières étant considérée de type $V(\Phi) = V_3(1\text{-cos } 3\Phi)/2$ (22, 23, 26), on peut penser que la rotation interne de ces composés est intermédiaire entre la rotation libre et une rotation substantiellement gênée.

Si nous considérons, par hypothèse, que des barrières de ce type interviennent dans le processus de rotation interne de nos α-chlorocétones, nous devons remettre en

TABLEAU I

*Valeurs de quelques barrières de rotation* (*) *(en kcal. mole$^{-1}$) de composés carbonylés et d'halogénures d'acyle.*

| Composés | $V_3$ | Réf. |
|---|---|---|
| $CH_3-CHO$ | 1,2 | (10) |
| $CF_3-CHO$ | 5,4 | (29) |
| $CCl_3-CHO$ | 2,3 ** | (29) |
| $(CH_3)_2CH-CHO$ | > 2,0 | (32) |
| $(CH_3)_3C-CHO$ | 1,2 | (37) |
| $CH_3-COCH_3$ | 0,8 | (33) |
| $CH_3-COC_2H_3$ (*cis*) | 0,5 | (24) |
| $CH_3-COF$ | 1,0 | (22) |
| $CF_3-COF$ | 1,4 | (34) |
| $CH_3-COCl$ | 1,3 | (22) |
| $CH_3-COBr$ | 1,3 | (22) |

(*) Dans l'hypothèse $V(\varphi) = V_3(1 - \cos 3\varphi)/2$; φ angle dièdre.
(**) Valeur corrigée par les auteurs sur le tiré à part.

question notre première hypothèse qui implique en fait des puits de potentiel étroits pour les valeurs de Φ correspondant aux structures *cis* et gauches. Remarquons toutefois, qu'à une exception près, les molécules du tableau I impliquent la rotation d'un groupement de symétrie $C_3\varphi$; en l'absence de données expérimentales suffisantes pour des molécules impliquant un carbone asymétrique en α du carbonyle, nous ne pouvons qu'émettre l'hypothèse suivante : la dissymétrie de la molécule augmente le nombre de termes de l'expression analytique de la fonction potentielle de rotation; certains de ces termes ont pour effet d'élargir les barrières et de rendre plus étroites les vallées; un tel résultat serait obtenu pour la rotation d'un groupement ayant la symétrie $C_3v$, si $V_6$ avait une valeur positive et non négligeable dans l'expression analytique $2.V(\Phi) = V_3(1 - \cos 3\Phi) + V_6(1 - \cos 6\Phi)$ (36). Dans l'état actuel de nos connaissances, une discussion sur la forme des barrières de rotation de molécules relativement complexes ne peut avoir qu'un caractère spéculatif; il est donc tout à fait raisonnable (*) de se limiter à *l'approximation des isomères de rotation n'ayant pas possibilité d'une libration importante.*

## Méthodes de synthèse.

Parmi les voies classiques de synthèse des α-chlorocétones, la méthode la plus courante est l'action, sur les cétones correspondantes, d'agents de chloration (chlore, chlorure de sulfuryle, ...). Cette méthode ne pose aucun problème lorsque la cétone est symétrique. Dans le cas où la cétone initiale est du type $CH_3-CO-CH_2-R$, l'obtention des deux isomères implique leur séparation; les points d'ébullition de ces isomères sont en fait assez différents. Nous avons effectivement utilisé l'action du chlorure de sulfuryle, dans le tétrachlorure de carbone, pour la chloration des cétones de ce type avec R = $(CH_3)_2CH$ et $(CH_3)_3C$ (6).

$$CH_3-CO-CH_2-R \xrightarrow{SO_2Cl_2} Cl-CH_2-CO-CH_2-R\,(A) + CH_3-CO-CHCl-R\,(B)$$

(*) Essentiellement pour alléger l'exposé; celui-ci pourrait se développer et aboutir certainement aux mêmes conclusions, en considérant non plus trois conformations rigides, mais trois ensembles de conformations; le poids supplémentaire de cette description n'est pas justifié ici; toutefois, dans certains cas (études du vibrateur C — D de $CH_3-CO-CH_2D$ et du vibrateur C — H de $CD_3-CO-CD_2H$; FREJAVILLE, *Thèse Sciences*, Orsay, (1966)) il est nécessaire d'utiliser une telle description.

Pour obtenir les α-chlorocétones de type R-CO-CHCl-R, la méthode précédente conduirait à des isomères difficilement séparables, nous avons donc choisi une méthode sélective, c'est-à-dire *l'action du chlorure de thionyle*, en présence de pyridine dans le benzène comme solvant, *sur les α-hydroxycétones* correspondantes, selon le protocole expérimental décrit par Asinger et coll. (16). Pour R = $(CH_3)_3C$, la réaction étant plus difficile, on utilise le toluène comme solvant. Les α-hydroxycétones ont été préparées par la méthode classique de condensation des esters par le sodium dans l'éther anhydre (1).

$$2(R-COOC_2H_5) \xrightarrow{Na} R-CO-CH(OH)-R$$
$$\xrightarrow{SOCl_2} R-CO-CHCl-R\ (C)$$

avec R = $CH_3$, $C_2H_5$, $(CH_3)_2CH$, $(CH_3)_3C$

Pour identifier et contrôler la pureté des différentes α-chlorocétones, nous avons utilisé les spectrométries IR et RMN, ainsi que la chromatographie en phase vapeur. En outre, pour distinguer entre les isomères A et B, nous avons effectué des cinétiques de substitution du chlore par les ions azidures (cf. partie expérimentale) : les isomères à chlore primaire (A) évoluent nettement plus rapidement que les isomères à chlore secondaire (B). Le taux de chlore est contrôlé par dosage potentiométrique des ions chlorures obtenus après minéralisation à la soude en milieu hydroalcoolique à la température ambiante et à 100 °C. Pour C(R = $(CH_3)_3C$), une minéralisation totale n'est obtenue que par action du t-butylate de potassium dans l'alcool *t*-butylique à 100 °C pendant quarante-quatre heures.

Les α-chlorocétones sont en général obtenues pures (contrôle en chromatographie en phase vapeur) après deux distillations en utilisant une colonne à remplissage d'anneaux de verre ayant une efficacité d'environ dix plateaux théoriques. Toutefois, pour B (R = $(CH_3)_2CH$), il a été nécessaire de séparer les composés par chromatographie préparative (*) en phase vapeur. Pour C (R = $(CH_3)_3C$), une impureté colorée (vraisemblablement une dicétone) a été éliminée par chromatographie sur colonne de silice.

## Isomérie de rotation et vibration d'élongation du carbonyle.

### 1) *Problèmes et limites de la méthode.*

Il a été reconnu depuis longtemps et par de nombreux auteurs (2, 3, 12) (**), que le remplacement d'un hydrogène lié à un carbone en α du carbonyle par un groupe polaire, généralement un halogène, a pour effet de transformer la bande d'absorption $\nu_{C=O}$ en un « massif » plus ou moins complexe et résultant de la superposition de plusieurs bandes d'absorption; à chaque bande peut être associé un isomère rotationnel, les positions relatives du carbonyle et du groupement polaire déterminant la fréquence d'absorption de la bande.

Dans la perspective d'une analyse de ces massifs afin de mettre en évidence la présence d'isomères rotationnels et d'attribuer les fréquences de vibration, diverses difficultés apparaissent :

a) *Décomposition du massif.*

Expérimentalement et théoriquement, il a été montré que le spectre d'un mélange de deux produits ayant des bandes d'absorption de fréquences voisines, conduit à un massif dont les fréquences d'absorption maximale diffèrent des fréquences des produits purs (35); évidemment, le même phénomène se produit lorsque les bandes d'absorption des différents isomères de rotation d'un même composé ne sont pas bien séparées. Comme nous n'effectuons pas une analyse quantitative des déplacements de fréquences, nous nous contenterons d'utiliser les fréquences d'absorption maximale « apparentes », telles que nous les localisons sur les spectres.

b) *Dédoublement des bandes d'absorption.*

L'apparition de bandes dédoublées peut éventuellement résulter de résonances de Fermi; dans une étude qualitative telle que nous l'envisageons, la comparaison des bandes d'absorption de la vibration de valence $\nu_{C=O}$ et celles de la vibration harmonique $2\nu_{C=O}$ permet d'éliminer cette hypothèse. En effet, si un niveau harmonique ou de combinaison est voisin du fondamental de la vibration de valence $\nu_{C=O}$ et entre en résonance avec lui, il est très improbable que le même phénomène se reproduise au niveau $2\nu_{C=O}$.

c) *Attribution des bandes d'absorption.*

L'attribution d'une bande d'absorption à un isomère donné exige la connaissance de l'effet des liaisons voisines du carbonyle sur la fréquence de vibration. Dans ce domaine, les données de la littérature relatives aux molécules cycliques (à conformation bloquée ou non) permettent une analyse qualitative satisfaisante.

α) *Influence des halogènes voisins sur* $\nu_{C=O}$ : lorsqu'un hydrogène en α d'un groupement carbonyle est remplacé par un groupement électronégatif, il y a appauvrissement en électrons du vibrateur C=O (par simple effet inductif à travers les liaisons); il en résulte une augmentation de la fréquence $\nu_{C=O}$ (42). D'autre part, l'étude expérimentale de composés cycliques (3, 13, 14, 17, 19, 38) a montré que cette fréquence dépendait également et très nettement de l'orientation relative de la liaison carbone-halogène par rapport au vibrateur C=O : plus l'angle dièdre Φ entre ces substituants est faible, plus grande est la valeur $\nu_{C=O}$; l'explication de ce phénomène est, en général, basée sur l'interaction électrostatique entre ces substituants (11, 15, 20, 25); à notre connaissance, aucun traitement théorique ne permet à l'heure actuelle de prévoir les fréquences $\nu_{C=O}$ pour différentes valeurs de Φ; cependant, Cantacuzene (25) retrouve, par un calcul approximatif, une évaluation correcte des fréquences.

Par analogie avec les résultats expérimentaux des composés cycliques, nous admettrons que les fréquences de vibration des isomères de rotation *cis* des α-chlorocétones acycliques, sont supérieures à celles des isomères de rotation gauche : $\nu_{C=O}$ (*cis*) > $\nu_{C=O}$ (gauche).

β) *Influence des groupements alcoyles sur* $\nu_{C=O}$ : l'augmentation de la substitution alcoylée en α d'un carbonyle a pour effet de diminuer la fréquence $\nu_{C=O}$; ceci a été montré dans différentes publications (8, 39, 40) dont les deux plus récentes portent sur les mono- et polyméthylcyclohexanones; en fait, pour les cyclohexanones substituées suivantes : méthyl-2, méthyl-3, méthyl-4, diméthyl-2,6 (*cis* + *trans*), diméthyl-3,3, triméthyl-3,3,5, tétraméthyl-3,3,5,5, les $\nu_{C=O}$ (solvant $CCl_4$) sont très peu différents (écart maximum de 2 $cm^{-1}$) du $\nu_{C=O}$ de la cyclohexanone; l'effet de la substitution alcoylée n'est vraiment sensible que pour la diméthyl-2,2 (— 7 $cm^{-1}$), la triméthyl-2,2,6 (— 8 $cm^{-1}$) et la tétraméthyl-2,2,6,6 cyclohexanone (— 19 $cm^{-1}$). Ces résultats montrent que d'une part, la substitution alcoylée en β du carbonyle a un effet négligeable sur $\nu_{C=O}$, et que, d'autre part, la substitution alcoylée en α ne provoque une diminution de $\nu_{C=O}$ que pour les substituants gem-dialcoylés (tout au moins dans le solvant $CCl_4$). Nous pourrions émettre l'hypothèse que seul un méthyle en position gauche par

(*) Nous remercions MM. R. Lauricella et M. Raoult qui ont effectué cette purification.

(**) Nous ne citons que quelques travaux particulièrement intéressants dans le cadre de cette analyse.

TABLEAU II

*Fréquences d'absorption infrarouge $\nu_{C=O}$ et $2\nu_{C=O}$ (en $cm^{-1}$) d'une série d'α-chlorocétones acycliques.*

| | $CCl_4$ | | | $CH_3CN$ | | | $CCl_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\nu_{C=O}$ | ε (*) | Attr. (**) | $\nu_{C=O}$ | ε (*) | Attr. (**) | $2\nu_{C=O}$ |
| $CH_3-CO-CH_2Cl$ ..... 1 | 1 726<br>1 752 | 186<br>83 | G<br>*cis* | 1 726<br>1 747 (***) | 105<br>135 | G<br>*cis* | 3 431<br>3 470 |
| $(CH_3)_2CH-CO-CH_2Cl$ (11) ..... | 1 720<br>1 740 | (1,9) | G<br>*cis* | 1 719<br>1 734 | (⩽ 0,48) | G<br>*cis* | |
| $(CH_3)_3C-CO-CH_2Cl$ (11) ..... | 1 713<br>1 732 | (⩽ 0,3) | G<br>*cis* | 1 709<br>1 725 | (⩽ 0,08) | G<br>*cis* | |
| $CH_3-CO-CHCl-CH_3$ ..... 2 | 1 715<br>1 728 | 170<br>281 | $G_2$<br>$G_1$ | 1 725<br>1 737 | 244<br>141 | $G_2$<br>*cis* | 3 420<br>3 435 |
| $CH_3-CH_2-CO-CHCl-CH_2-CH_3$ ..... 3 | 1 720<br>1 729 | 227<br>148 | $G_2$<br>$G_1$ | 1 720<br>1 729 | 148<br>209 | $G_2$<br>$G_1$ | 3 420<br>3 436 |
| $(CH_3)_2CH-CO-CHCl-CH(CH_3)_2$ ..... 4 | 1 717<br>1 728 | 135<br>159 | $G_2$<br>$G_1$ | 1 710<br>1 723,5 | 67<br>123 | $G_2$<br>$G_1$ | |
| $(CH_3)_3C-CO-CHCl-C(CH_3)_3$ ..... 5 | 1 721 | 373 | G | 1 715 | 253 | G | |
| $CH_3-CO-CHCl-CH(CH_3)_2$ ..... 6 | 1 719,5<br>1 732,5 | 308<br>125 | | 1 717<br>1 731 | 300<br>290 | | 3 422 |
| *t*-butyl-4 chloro-2 cyclohexanone *cis* ..... | 1 741 | 612 | | 1 734 | 562 | | |

(*) Les coefficients d'extinction molaires « apparents » ε des différentes bandes de chaque massif sont obtenus en divisant la densité optique (à la fréquence indiquée) par l'épaisseur de la cuve et par la concentration de la solution. Les valeurs entre parenthèses sont les rapports des coefficients : ε(ν faible)/ε(ν fort) (11).

(**) Attributions des bandes d'absorption aux isomères de rotation (*cis*, $G_1$ et $G_2$).

(***) 1 744 $cm^{-1}$ (11).

rapport au carbonyle, provoque une diminution de fréquence; mais les méthyl-2 *t*-butyl-4 cyclohexanones *cis* et *trans* ayant même $\nu_{C=O}$ (27) nous ne retiendrons pas cette hypothèse.

Parmi les explications possibles de ces diminutions de fréquence, nous considèrerons d'une part, l'enrichissement en électrons du vibrateur C = O par effet « donneur d'électrons » des groupements méthyles (42), d'autre part, l'augmentation éventuelle de l'angle C(CO)C (par effet stérique) qui, selon Halford (7), entraînerait une diminution de $\nu_{C=O}$; toutefois, pour cette dernière explication, nous devons remarquer que la diminution prévisible (28) de l'angle C(CO)C de la tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone ne se traduit pas par une augmentation de $\nu_{C=O}$.

γ) *Effet du solvant sur* $\nu_{C=O}$ : en premier lieu, rappelons (cf. en particulier réf. 18) que la fréquence $\nu_{C=O}$ d'une cétone est modifiée par changement de solvant : par exemple, le passage de $CCl_4$ à $CH_3CN$ (les deux solvants que nous avons utilisés) provoque une diminution de 4 $cm^{-1}$ pour l'acétone, de 10 $cm^{-1}$ pour la cyclohexanone, de 7 $cm^{-1}$ pour la *t*-butyl-4 chloro-2 cyclohexanone *cis* (tableau II).

D'autre part il est incontestable que les coefficients d'extinction molaires des bandes $\nu_{C=O}$ varient de façon non prévisible avec le solvant : si l'écart n'est que de 10 % (entre $CCl_4$ et $CH_3CN$) pour la *t*-butyl-4 chloro-2 cyclohexanone *cis* (tableau II), il est de l'ordre de 50 % (entre le *n*-hexane et le chloroforme) pour la *t*-butyl-4 cyclohexanone (40). En conséquence, aucune estimation quantitative de la variation d'un équilibre conformationnel avec le solvant, ne peut être faite sur la base des coefficients d'extinction molaires des bandes d'absorption des α-chlorocétones; toutefois, une variation importante de ces coefficients permettra une interprétation qualitative.

Rappelons enfin, que le passage d'un solvant peu polaire (comme $CCl_4$) à un solvant polaire (comme $CH_3CN$) a pour effet d'augmenter la proportion de l'isomère de rotation ayant le moment dipolaire le plus grand, c'est-à-dire la conformation à chlore équatorial pour la chloro-2 cyclohexanone et l'isomère de rotation *cis* pour les α-chlorocétones acycliques.

2) *Identification des isomères de rotation.*

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sont groupés dans le tableau II; nous avons également inclus les résultats de Bellamy et Williams (11), concernant $(CH_3)_2CH-CO-CH_2Cl$ et $(CH_3)_3C-CO-CH_2Cl$. Les spectres d'absorption du carbonyle des composés **1** à **6** sont reproduits dans les figures 2 et 3. Pour quatre produits, la confrontation des massifs d'absorption dus à la vibration d'élongation $\nu_{C=O}$ avec ceux correspondant à l'harmonique $2\nu_{C=O}$ de cette vibration, nous permet d'éliminer l'hypothèse d'une résonance de Fermi pour les trois premiers composés; par contre, pour **6**, ce phénomène pourrait être à l'origine de deux bandes $\nu_{C=O}$, une seule bande apparaissant à $2\nu_{C=O}$.

— *Pour les trois composés à chlore primaire* (R–CO–$CH_2Cl$), (11), l'attribution de la bande de haute fréquence à l'isomère de rotation *cis* est bien établie; un des arguments majeurs en faveur de cette attribution est la diminution du rapport ε(ν faible)/(ε(ν fort) en passant dans un solvant plus polaire; remarquons que ce passage modifie plus sensiblement la fréquence de l'isomère *cis* que celle de l'isomère de gauche.

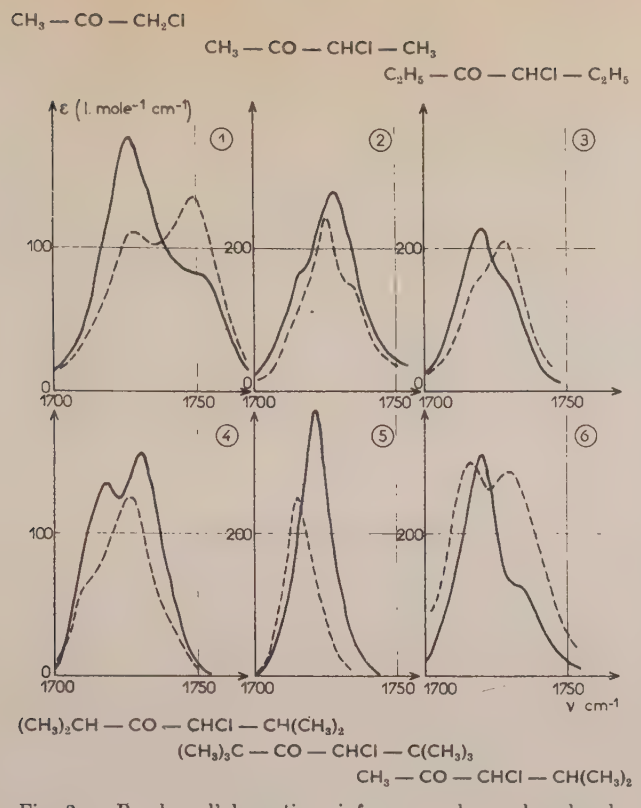



Fig. 2. — Bandes d'absorption infrarouge du carbonyle des α-chloro cétones acycliques. (solvant $CCl_4$ : traits pleins; solvant $CH_3CN$: traits discontinus).

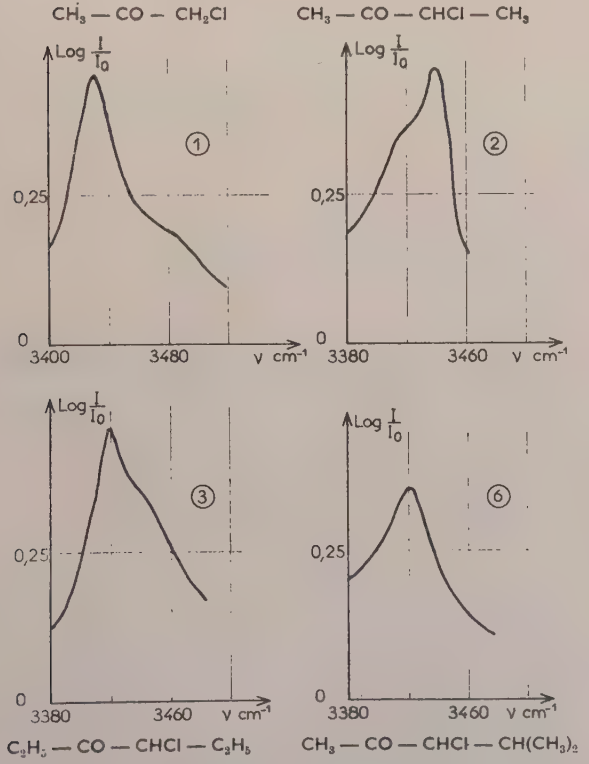



Fig. 3. — Bandes d'absorption infrarouge 2 $\nu_{C=O}$ des α-chloro cétones acycliques.

— *Pour la chloro-3 butanone-2*, l'attribution de la bande de haute fréquence à l'isomère de rotation *cis* se heurte aux difficultés suivantes :

*a*) Le rapport ε(ν faible)/ε(ν fort) croît en passant de $CCl_4$ à $CH_3CN$, contrairement aux composés à chlore primaire;

*b*) Les fréquences des deux bandes croissent en passant de $CCl_4$ à $CH_3CN$, contrairement aux composés à chlore primaire;

*c*) Le passage de **1** à **2** se manifeste par une diminution de fréquence importante (24 $cm^{-1}$) dans le solvant $CCl_4$ pour la bande de haute fréquence; pour les cétones simples, nous avons vu que l'introduction d'un groupement méthyle en α du carbonyle modifiait peu la fréquence $\nu_{C=O}$.

La seule hypothèse qui permette d'éliminer ces contradictions apparentes, est *l'absence de la bande d'absorption correspondant à l'isomère de rotation cis dans le solvant $CCl_4$; les deux bandes d'absorption observées correspondraient aux deux isomères gauches.* Dans l'acétonitrile, la bande d'absorption à 1 737 $cm^{-1}$ manifesterait la présence de l'isomère *cis* dans ce solvant. Cette hypothèse est cohérente avec les faits exposés au paragraphe précédent :

*a*) La proportion d'isomère de rotation *cis* croît en passant dans un solvant plus polaire;

*b*) Les fréquences des bandes d'absorption des isomères gauches sont peu affectées par un tel changement de solvant : l'une diminue de 3 $cm^{-1}$, l'autre est difficilement repérable dans $CH_3CN$, mais l'examen du spectre montre qu'elle est présente;

*c*) Le remplacement d'un hydrogène (du carbone chloré) de **1** par un méthyle (composé **2**) a pour effet de diminuer la fréquence de vibration de l'isomère de rotation *cis* de 10 $cm^{-1}$ (solvant $CH_3CN$); cette diminution est beaucoup plus raisonnable que celle envisagée dans l'hypothèse précédente.

— Cette interprétation des spectres infrarouge de la *chloro-3 butanone-2* conduit aux problèmes suivants :

*a*) Quelle est la cause de l'absence de bande d'absorption pour l'isomère de rotation *cis* dans $CCl_4$ : faible coefficient d'extinction molaire ou bien faible peuplement de cet isomère? L'étude du moment dipolaire de cette molécule (44) montre que l'isomère *cis* est très peu abondant dans le solvant $CCl_4$;

*b*) Pourquoi les bandes d'absorption des deux isomères de rotation gauches sont-elles distinctes?

En effet, la position d'un groupement méthyle en α ne semble pas modifier la fréquence $\nu_{C=O}$ (exemple déjà cité des méthyl-2 *t*-butyl-4 cyclohexanones *cis* et *trans*). Une hypothèse, difficilement contrôlable, porterait sur une différence appréciable entre les angles dièdres Φ de la conformation $G_1$ et (360 °-Φ) de la conformation $G_2$; dans ces conditions, la perturbation de $\nu_{C=O}$ par la liaison C — Cl voisine serait différente dans les deux cas; toutefois, la différence de fréquence observée (13 $cm^{-1}$) est importante; on peut alors penser que d'autres facteurs contribuent à cette différenciation des bandes d'absorption du carbonyle des deux isomères gauches;

*c*) Peut-on faire une attribution raisonnable de ces deux bandes d'absorption? Oui, à condition d'une part, d'anticiper sur nos résultats de Diffusion Rayleigh dépolarisée (45) qui montrent la prédominence de l'isomère $G_1$ par rapport à $G_2$, et d'autre part en admettant que les coefficients d'extinction molaires de ces deux isomères ne sont pas trop différents : sous réserve de la validité de cette dernière hypothèse, la bande à 1 728 $cm^{-1}$ ($CCl_4$) correspondrait à l'isomère $G_1$, et celle à plus basse fréquence serait caractéristique de l'isomère $G_2$.

— Pour les composés **3** et **4**, l'augmentation de la substitution alcoylée ne peut modifier appréciablement les fréquences $\nu_{C=O}$ des différents isomères de rotation par

rapport aux valeurs correspondantes des isomères de la chloro-3 butanone-2 (cf. §1*c*β). En conséquence, la présence des isomères *cis* serait révélée par une absorption au delà de 1 730 $cm^{-1}$. Les deux bandes observées pour chacun des deux produits sont donc raisonnablement attribuées aux isomères de rotation gauche; les isomères *cis* semblent donc défavorisés énergétiquement par rapport à ces derniers, même dans un solvant polaire tel que l'acétonitrile.

— Quant au composé **5**, il présente une seule bande d'absorption symétrique dans les deux solvants utilisés. Cette observation est en faveur d'une *conformation unique* pour cette molécule. Les fréquences $\nu_{C=O}$ observées sont très voisines de celles de la diméthyl-3,3 butanone-2 (**11**) : 1 721 $cm^{-1}$ ($CCl_4$) et 1 712 $cm^{-1}$ ($CH_3CN$) et inférieures aux $\nu_{C=O}$ (*cis*) de la diméthyl-3,3 chloro-1 butanone-2; la conformation de cette molécule ne correspond donc pas à une faible valeur de l'angle dièdre Φ(fig. 1); cette conclusion est d'ailleurs en accord d'une part, avec les interactions stériques évidentes entre les deux groupements tertio-butyle, et d'autre part avec les résultats de résonance magnétique nucléaire (43).

— Enfin, étant donné la dissemblance des spectres $\nu_{C=O}$ et $2\nu_{C=O}$ pour le composé **6**, l'attribution des bandes d'absorption ne peut pas être raisonnablement envisagée.

## Conclusion.

L'interprétation des spectres infrarouge (dans les régions 1 700-1 800 $cm^{-1}$ et 3 400-3 500 $cm^{-1}$) d'une série d'α-chlorocétones acycliques progressivement substituées, nous a permis des attributions de fréquences raisonnables pour les isomères de rotation postulés pour ces molécules. L'apparition de bandes d'absorption distinctes pour les deux isomères gauches des α-chlorocétones à chlore secondaire, est un phénomène nouveau à notre connaissance. D'autre part, nous avons montré qualitativement que les isomères de rotation *cis* sont plus défavorisés pour ces structures que pour celles à chlore primaire.

Une exploitation quantitative de ces résultats n'a pas été envisagée car d'autres techniques (43, 44, 45) sont plus adaptées pour poursuivre l'analyse conformationnelle; néanmoins, la spectrométrie infrarouge est une technique de base fort précieuse pour dégrossir un tel problème, car elle permet de « voir » les isomères de rotation.

## Partie expérimentale.

### 1) *Synthèses* (*).

Les produits commerciaux utilisés sont : la chloro-1 propanone-2, la méthyl isobutylcétone, l'hydroxy-3 butanone-2, le propionate d'éthyle, l'isobutyrate d'éthyle et le pivalate d'éthyle. Ils ont été distillés et contrôlés en chromatographie en phase vapeur avant utilisation. La diméthyl-4,4 pentanone-2 a été obtenue par oxydation du diisobutylène selon la technique décrite (21).

*Action du chlorure de thionyle sur les α-hydroxycétones*

$$R - CH(OH) - CO - R.$$

Dans un ballon à trois tubulures de 2 l équipé d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, on introduit 400 $cm^3$ de benzène (de toluène quand $R = (CH_3)_3C$), 1 mole d'α-hydroxycétone et 1 mole de pyridine. Ce mélange étant maintenu à 50 °C, on ajoute goutte à goutte une solution contenant 250 $cm^3$ de benzène et 119 g de chlorure de thionyle (1 mole). L'anhydride sulfureux qui se dégage est piégé dans 500 $cm^3$ d'une solution aqueuse de potasse (2 N) que l'on dose à intervalles réguliers par HCl (1 N). Après addition complète de la solution benzénique de $SOCl_2$, on poursuit le chauffage à reflux du solvant : le temps de chauffage est de 4 h dans le benzène ($R = CH_3$, $C_2H_5$ et $(CH_3)_2C$) et de 6 h dans le toluène ($R = (CH_3)_3C$); dans ces conditions, le dosage montre que, dans le cas le plus défavorable, 90 % de l'anhydride sulfureux a été piégé. Après refroidissement et essorage du chlorhydrate de pyridine formé, la solution est lavée à plusieurs reprises par une solution de bicarbonate de sodium (au total 500 $cm^3$ d'une solution à 10 %). Après séchage sur sulfate de sodium anhydre, le solvant est évaporé sous vide et le produit distillé.

*Chloro-3 butanone-2:*

$Eb_{760}$ = 114 °C; Rdt = 80 %.

*Analyse* $C_4H_7ClO$ : Calc. % : Cl 33,27
Tr. : 33,3

*Chloro-4 hexanone-3:*

$Eb_{10}$ = 45 °C; Rdt = 75 %.

*Analyse* $C_6H_{11}ClO$ : Calc. % : Cl 26,34
Tr. : 26,3

*Diméthyl-2,5 chloro-4 hexanone-3:*

$Eb_{10}$ = 59-60 °C; Rdt = 59 %.

*Analyse* $C_8H_{15}ClO$ : Calc. % : Cl 21,79
Tr. : 21,8

*Tétraméthyl-2,2,5,5 chloro-4 hexanone-3:*

$Eb_7$ = 60 °C; Rdt = 48 %;

*Analyse* $C_{10}H_{19}ClO$ : Calc. % : Cl 18,59
Tr. : 18,6.

### 2) *Purifications. Identifications.*

*Chloro-3 méthyl-4 pentanone-2.*

La chromatographie préparative en phase vapeur a été effectuée sur un appareil Autoprep 700 (Aérograph) muni d'une colonne de 6 m. Ucon Polar 50 HB 5 100 à 20 % sur chromosorb P 45/60 mesh.

*Tétraméthyl-2,2,5,5 chloro-4 hexanone-3*, chromatographie :

Colonne de gel de silice français : diamètre 29,4 mm, hauteur 1 m.

Poids de silice 210 g (pour 7,10 g de chlorocétone).

Éluant : successivement : 3 000 $cm^3$ pentane; 500 $cm^3$ pentane-éther (90 : 10); 500 $cm^3$ pentane-éther (85-15); 1 000 $cm^3$ pentane-éther (70 : 30).

*Cinétiques de substitution par les ions azidures:*

Solvant : dioxanne; température : 100 °C, concentrations initiales : $N_3Na$ : 1 M; chlorocétone : $10^{-2}$ M.

Contrôle d'évolution de la réaction : dosages potentiométriques des ions $Cl^-$.

Accord avec une loi du premier ordre par rapport à la chlorocétone (fort excès de $N_3Na$).

Constantes de vitesses en $mn^{-1}$.

| | |
|---|---|
| $Cl - CH_2 - CO - CH_2 - CH(CH_3)_2$ : | $2,3.10^{-3}$ |
| $Cl - CH_2 - CO - CH_2 - C(CH_3)_3$ : | $0,24.10^{-3}$ |
| $CH_3 - CO - CHCl - CH(CH_3)_2$ : | $1,17.10^{-3}$ |
| $CH_3 - CO - CHCl - C(CH_3)_3$ : | $0,062.10^{-3}$ |

*Spectres de résonance magnétique nucléaire des α-chlorocétones.*

Réalisés sur appareil Varian A 60; déplacement chimique × $10^6$ par rapport au TMS (entre parenthèse sont indiquées les largeurs des massifs).

Chloro-3 méthyl-4 pentanone-2 (solvant $CCl_4$) : $(CH_3)_1$ : 2,27; $(CH)_3$ : 3,93 (doublet 6,5 Hz); $(CH)_4$ environ 2,3 (massif); $(CH_3)_5$ : 1,11 (quadruplet 9 Hz).

Chloro-3 butanone-2 ($CCl_4$) : $(CH_3)_1$ : 2,30; $(CH)_3$ : 4,45 (22 Hz); $(CH_3)_4$ : 1,45 (doublet 7 Hz).

Chloro-4 hexanone-3 (pur) : $(CH_3)_1$ et $(CH_3)_6$ : 0,98 (10 Hz); $(CH_2)_2$ : 2,67 (22 Hz); $(CH)_4$ : 4,28 (quadruplet 13 Hz); $(CH_2)_5$ : 1,83 (42 Hz).

(*) Nous remercions M. Dan Dicko pour l'échantillon de *t*-butyl-4 chloro-2 cyclohexanone *cis* qu'il nous a donné.

Diméthyl-2,5 chloro-4 hexanone-3 ($CCl_4$) : $(CH)_4$ : 4,07 (doublet 4 Hz).

Tétraméthyl-2,2,5,5 chloro-4 hexanone-3 ($CCl_4$) : $(CH_3)_1$ et $(CH_3)_6$ : 1,1 et 1,2 : $(CH_4)$ : 4,36 (singulet).

### 3) *Spectres infrarouge.*

Nous avons utilisé un spectromètre double faisceau Perkin Elmer modèle 21 équipé d'un prisme de fluorure de calcium pour explorer la région de 1 700 à 1 800 $cm^{-1}$ et un spectromètre à réseau Perkin Elmer modèle 225 pour étudier les harmoniques 2 $\nu_{C=O}$ de la vibration du carbonyle dans la région de 3 400 à 3 500 $cm^{-1}$. Les divers composés ont été étudiés en solution dans le tétrachlorure de carbone et dans l'acétonitrile à des concentrations variant de 0,001 à 1 mole.$l^{-1}$. Les cellules utilisées sont à épaisseur variable ou fixe : 40 $\mu$ à 10 cm.

## Bibliographie.


(1) A. H. Blatt, *Organic syntheses*, John Wiley, New York, 1943, Collective Vol. **2**, 114.

(2) R. N. Jones, D. A. Ramsay et F. Herling, *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 2828.

(3) E. J. Corey, *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 2301.

(4) S. Mizushima, T. Shimanouchi, T. Miyazawa, I. Ichishima, K. Kuratani, I. Nakagawa et N. Shido, *J. chem. Phys.*, 1953, **21**, 815.

(5) T. Chiba, *Bull. chem. Soc. Japan*, 1955, **28**, 19.

(6) P. C. J. Fierens, *Bull. Soc. chim. belges*, 1955, **64**, 772.

(7) J. O. Halford, *J. chem. Phys*, 1956, **24**, 830.

(8) P. Maroni, *Ann. Chim.*, 1957, **2**, 757.

(9) J. Lascombe, P. Grange et M. L. Josien, *Bull. Soc. chim.*, 1957, p. 773.

(10) R. W. Kolb, C. C. Lin et E. B. Wilson Jr., *J. chem. Phys.*, 1957, **26**, 1965.

(11) L. J. Bellamy et R. L. Williams, *J. chem. Soc.*, 1957, p. 4294.

(12) M. L. Josien et C. Castinel, *Bull. Soc. chim.*, 1958, p. 801.

(13) C. Castinel, G. Chiurdoglu, M. L. Josien, J. Lascombe et E. Vanlanduyt, *Bull. Soc. chim.*, 1958, p. 807.

(14) N. J. Leonard et F. Owens, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, **80**, 6039.

(15) L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complexe Molecules*, Methuen, London, 1959.

(16) F. Asinger, M. Thiel et H. Sedlack, *Ann. Chem.*, 1959, **634**, 131.

(17) F. V. Brutcher Jr., T. Roberts, S. J. Barr et N. Pearsson, *J. amer. chem. Soc.*, 1959, **81**, 4915.

(18) L. J. Bellamy et R. L. Williams, *Trans Faraday Soc.*, 1959, **55**, 14.

(19) N. L. Allinger, J. Allinger, L. A. Freiberg, R. F. Czaja et N. A. Lebel, *J. amer. chem. Soc.*, 1960, **82**, 5876.

(20) V. G. Boitsov et Y. Y. Gotlib, *Optics and Spectroscopy*, 1961, **11**, 372.

(21) M. Poite, *Thèse Sciences*, Marseille, 1961.

(22) D. J. Millen, *Progress in Stereochemistry*, Butterworths, London, 1962, **3**, 138.

(23) D. R. Herschbach, *U.S. AT Energy Comm.*, *UCRL*-10.404, 1962.

(24) L. Pierce et R. Nelson, Communication privée à D. R. Herschbach (réf. 23).

(25) J. Cantacuzene, *J. Chim. phys.*, 1962, **59**, 186.

(26) M. V. Volkenstein, *Configurational Statistics of Polymeric Chains*, Interscience Publishers, 1963.

(27) C. Beard, C. Djerassi, J. Sicher, F. Sipos et M. Tichy, *Tetrahedron*, 1963, **16**, 919.

(28) L. C. G. Goaman et D. F. Grant, *Tetrahedron*, 1963, **19**, 1531.

(29) H. G. Silver et J. L. Wood. *Trans. Faraday Soc.*, 1963, **59**, 588.

(30) S. S. Butcher et E. B. Wilson Jr., *J. chem. Phys.*, 1964, **40**, 1671.

(31) M. J. Aroney, R. J. W. Lefèvre et A. N. Singh, *J. chem. Soc.*, 1965, p. 564.

(32) J. P. Guillory et L. S. Bartell, *J. chem. Phys.*, 1965, **43** (2), 654.

(33) R. Nelson et L. Pierce, *J. mol. Spectr.*, 1965, **18** (3), 344.

(34) K. R. Loos et R. C. Lord, *Spectrochim. Acta*, 1965, **21** (1), 119.

(35) A. Chabaud, M. Fétizon et U. Golfier, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 252.

(36) J. P. Lowe, *J. chem. Phys.*, 1966, **45** (8), 3059.

(37) A. M. Ronn et R. C. Wood, *J. chem. Phys.*, 1966, **45** (10). 3831.

(38) M. T Forel et J. Petrissans, *J. Chim. phys.*, 1966, **4**, 625.

(39) M. Fétizon, J. Gore, P. Laszlo et B. Waegell, *J. org. Chem.*, 1966, **31**, 4047.

(40) C. J. W. Brooks, G. Eglinton et L. Arrainech, *Spectrochim. Acta*, 1966, **22** (1), 131.

(41) H. Bodot, D. Dan Dicko et Y. Gounelle, *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 870.

(42) Y. Gounelle et J. Jullien, *Bull. Soc. chim.*, 1967, sous-presse.

(43) A. Caristan et C. Lussan, *Bull. Soc. chim.*, à paraître.

(44) A. Caristan et H. Bodot, *Bull. Soc. chim.*, à paraître.

(45) A. Caristan, P. Bothorel et H. Bodot, *Bull. Soc. chim.*, à paraître.

# CHAPITRE IV

## ISOMERES DE ROTATION D'UNE SERIE D'α-CHLORO CETONES ACYCLIQUES PROGRESSIVEMENT SUBSTITUEES

## (ANISOTROPIES OPTIQUES MOLECULAIRES ET MOMENTS DIPOLAIRES)

## CHAPITRE IV

# ISOMERES DE ROTATION D'UNE SERIE D'α-CHLORO CETONES ACYCLIQUES PROGRESSIVEMENT SUBSTITUEES

# (ANISOTROPIES OPTIQUES MOLECULAIRES ET MOMENTS DIPOLAIRES)

## A - INTRODUCTION -

Dans le chapitre précédent (2) nous avons précisé la synthèse et étudié les spectres d'absorption infrarouge d'une série d'α-chloro cétones acycliques de type : R-CO-CHCℓ-R'

1 chloro-1 propanone-2 ; R = $CH_3$ R' = H
2 chloro-3 butanone-2 ; R = R' = $CH_3$
3 chloro-4 hexanone-3 ; R = R' = $CH_3$-$CH_2$
4 diméthyl-2,5 hexanone-3 ; R = R' = $(CH_3)_2CH$
5 tétraméthyl-2,2,5,5 hexanone-3 ; R = R' = $(CH_3)_3C$

Tableau I

Valeurs expérimentales de l'anisotropie optique moléculaire $\gamma^2$ et du moment dipolaire μ des α-chloro cétones (T = 25°C ; solution dans le tétrachlorure de carbone).

| COMPOSES | $\gamma^2$ ($\mathring{A}^6$) | μ (D) |
|---|---|---|
| $CH_3$-CO-$CH_2$Cℓ | 9,2 ± 0,3 | 2,34 ± 0,04 |
| $CH_3$-CO-CHCℓ-$CH_3$ | 11,7 ± 0,4 | 2,22 ± 0,04 |
| $CH_3CH_2$-CO CHCℓ-$CH_2CH_3$ | 9,8 ± 0,3 | 2,25 ± 0,04 |
| $(CH_3)_2$CH-CO CHCℓ-CH$(CH_3)_2$ | 9,6 ± 0,3 | 2,26 ± 0,04 |
| $(CH_3)_3$C-CO-CHCℓ-C$(CH_3)_3$ | 7,4 ± 0,3 | 2,60 ± 0,04 |

L'analyse des bandes d'absorption infrarouge $\nu(C=O)$ ayant permis une étude qualitative de l'isomérie de rotation de ces composés, nous envisagerons ici, une estimation quantitative des équilibres chimiques correspondants, grâce à l'étude des moments dipolaires $\mu^2$ et des anisotropies optiques moléculaires $\gamma^2$ de ces composés. Les valeurs expérimentales ainsi obtenues sont données dans le tableau I ci-dessus.

B - DISCUSSION -

1 - LA TETRAMETHYL-2,2,5,5 CHLORO-4 HEXANONE-3 5

L'interprétation des résultats expérimentaux est relativement simple dans ce cas ; en effet, l'analyse du spectre de vibration (2) (*) montre qu'il

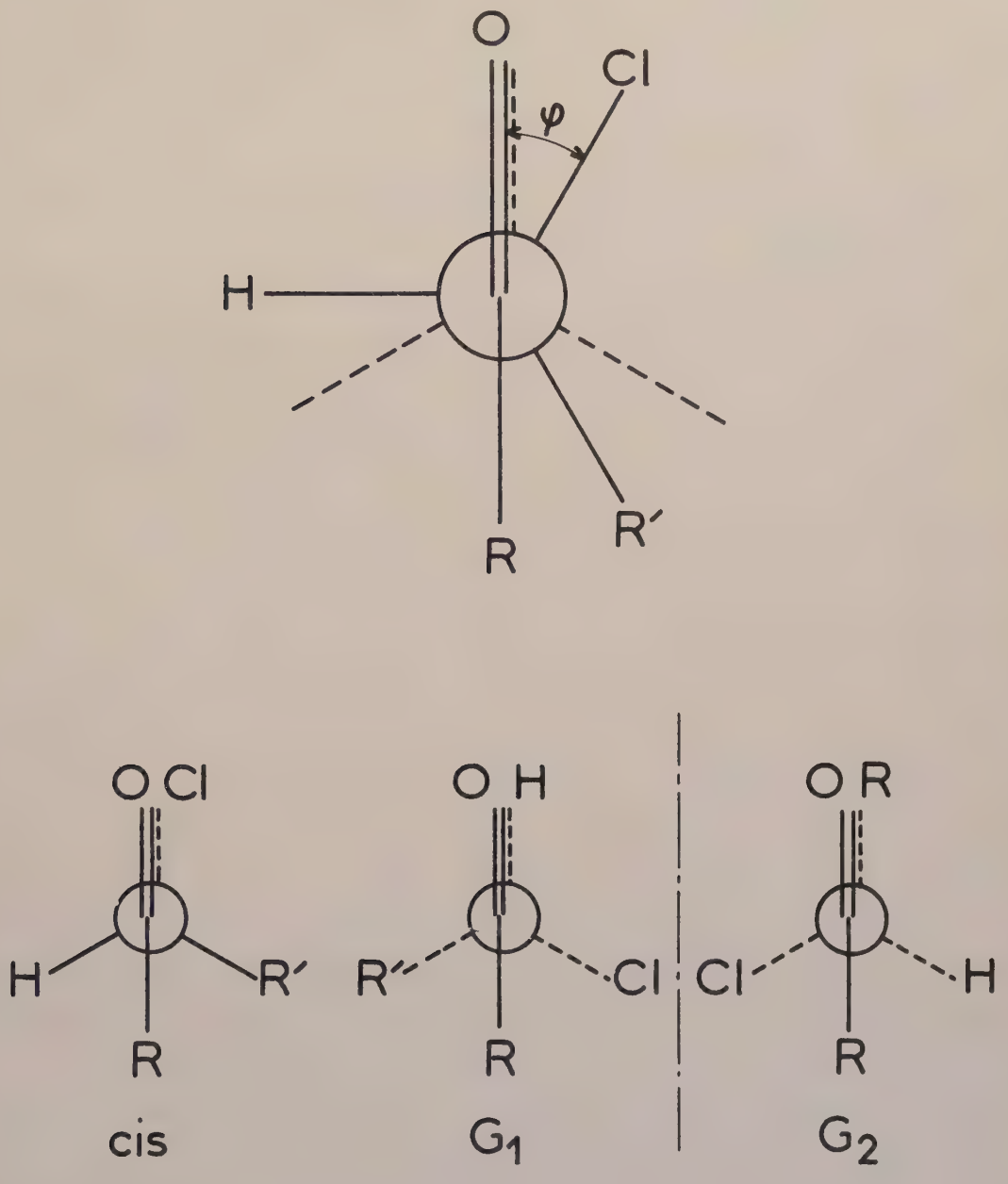



Fig. 1 - Conformation et isomères de rotation des α-chloro cétones acycliques

(*) L'étude du spectre de Résonance Magnétique Nucléaire de ce composé en fonction de la température confirme l'existence d'un seul isomère de rotation (2, 11).

n'existe qu'un isomère de rotation à température ordinaire, de conformation $G_1$ ou $G_2$ (cf. fig. 1). L'angle $\varphi$ qui définit l'orientation de la liaison C-Cℓ par rapport au carbonyle, dépend fortement de l'interaction entre les groupes t-butyles, très volumineux. Il est possible de déterminer cet angle en comparant les valeurs expérimentales de $\gamma^2$ et de $\mu$ aux valeurs calculées en fonction de $\varphi$ . Ces calculs peuvent être faits, soit en tenant compte de l'interaction électrostatique entre les liaisons voisines C-Cℓ et C=O($\gamma^{*2}$, $\mu^*$) (3, 4), soit sans en tenir compte ($\gamma^2$,$\mu^2$) (tableau II).

Tableau II

Variation de $\gamma^2$ et de $\mu$ de la tétraméthyl-2,2,5,5 chloro-4 hexanone-3 en fonction de l'angle $\varphi$.

| $\varphi$ ° | $\mu$ (D) | $\mu^*$ (D) | $\gamma^2$ Å$^6$ | $\gamma^{*2}$ Å$^6$ |
|---|---|---|---|---|
| 230 | 2,05 | 1,95 | 10,90 | 16,81 |
| 240 | 2,21 | 2,07 | 9,86 | 14,40 |
| 250 | 2,49 | 2,20 | 7,50 | 11,74 |
| 255 | 2,63 | 2,39 | 6,50 | 9,70 |
| 260 | 2,77 | 2,55 | 5,62 | 8,0 |
| 265 | 2,91 | 2,64 | 4,21 | 7,2 |
| 270 | 2,98 | 2,80 | 3,33 | 6,0 |
| 280 | 3,20 | 3,00 | 2,92 | 3,3 |

L'accord entre la valeur expérimentale de $\mu$ (2,60 ± 0,04 D) et la valeur théorique $\mu^*$ est obtenu avec un angle $\varphi$ de 265° environ. C'est avec le même angle $\varphi$ qu'on obtient également l'accord entre les valeurs expérimentales de $\gamma^2$ (7,4 ± 0,3 Å$^6$) et calculée, $\gamma^{*2}$. Ce dernier calcul a été fait en supposant les dipôles induits situés à 1,16 Å environ de l'atome $C_1$ de la liaison $C_1$ = O et à 1,70 Å environ de l'atome $C_2$ ($C_2$-Cℓ); comme dans la tertiobutyl-4 chloro-2 cyclohexanone cis et trans (4). Il serait d'ailleurs impossible d'obtenir cette cohérence entre les deux techniques si on plaçait les dipôles plus près des atomes de carbone .

2 - CHLORO-1 PROPANONE-2 [1]

A température ordinaire, ce composé est un mélange de deux isomères de rotation, cis et gauche ($G_1$ et $G_2$ sont dans ce cas des antipodes optiques et ont même anisotropie optique moléculaire et même moment dipolaire,

nous les confondrons donc en leur attribuant le même symbole G).

a) Le moment dipolaire :

Il a été déterminé par plusieurs auteurs (tableau III). N'utilisant pas les mêmes relations pour calculer $\mu$, ils ont obtenu des valeurs légèrement différentes. Nous avons nous-mêmes calculé le moment dipolaire à l'aide de la relation de G. Hedestrand (12).

Tableau III

Valeurs expérimentales du moment dipolaire de la chloro-1 propanone-2.

| $\mu$.(D) | T°C | état | référence |
|---|---|---|---|
| 2,22 | 60 - 180 | vapeur | Zahn (5) |
| 2,37 | 20°C | n-hexane | Mohler (6) |
| 2,27 | 25°C | $CCl_4$ | Aroney, Le Fèvre et Singh (7) |
| 2,45 | " | " | Abadie (8) |
| 2,38 | " | " | Mizushima et coll. (9) |
| 2,34 | " | " | cette étude |

En calculant a priori les moments dipolaires des deux isomères de rotation, on peut déterminer leur pourcentage. Il faut connaître cependant la conformation exacte de chaque isomère. D'après les auteurs précédents, les liaisons $C_1$=O et $C_2$-Cl sont pratiquement coplanaires dans l'isomère cis. Par contre, l'angle $\varphi$ est plus douteux dans l'isomère gauche : 130° environ, d'après Aroney, Le Fèvre et Singh (7), 150° d'après Mizushima et coll. (9). Nous suggérons cependant qu'une valeur proche de 120° est plus probable.

En effet, comme précédemment, nous avons calculé le moment dipolaire de la chloro-1 propanone-2 en fonction de $\varphi$ (tableau IV). Mizushima et coll. (9) d'une part et Aroney, Le Fèvre et Singh (7) d'autre part, ont également calculé $\mu^*$ en tenant compte de "l'effet d'induction" ; les valeurs de $\mu^*$ que nous avons obtenues sont très comparables à celles calculées par ces auteurs (7, 9).

Par ailleurs, le spectre d'absorption infra-rouge de ce composé 1 montre qu'il existe très peu d'isomère cis en phase vapeur (9). Son moment dipolaire à l'état gazeux étant de 2,22 D (5), il ressort qu'un mélange pauvre en forme cis n'est compatible avec les valeurs de $\mu^*$ du tableau IV que si l'angle $\varphi$ de la forme gauche est proche de 120° (tableau V) ; rappelons

Tableau IV

Valeurs théoriques du moment dipolaire de la chloro-1 propanone-2 en fonction de $\varphi$.

| $\varphi$ ° | cette étude | | Mizushima et coll. | | Aroney, Le Fèvre et Singh | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\mu$(D) | $\mu^*$(D) | $\mu$(D) | $\mu^*$(D) | $\mu$(D) | $\mu^*$(D) |
| 0 cis | 4,12 | 3,53 | 4,2 | 3,6 | 4,07 | $3,5_0$ |
| 110 | 2,53 | 2,33 | | | | |
| 120 | 2,23 | 2,09 | 2,3 | 2,1 | $2,2_4$ | $2,0_0$ |
| 125 | 2,06 | 1,95 | | | | |
| 130 | 1,88 | 1,81 | | | $1,9_8$ | $1,8_0$ |
| 140 | 1,68 | 1,65 | | | $1,7_3$ | $1,6_0$ |
| 150 | 1,43 | 1,40 | 1,6 | 1,5 | $1,4_9$ | $1,4_0$ |

que le moment dipolaire "moyen" $\mu$ d'un mélange d'isomères cis (C) et gauche (G) est lié aux moments dipolaires de ces isomères par la relation :

$$\langle\mu^2\rangle = x_C \ \mu^{*}{}_C^2 + x_G \ \mu^{*}{}_G^2 \qquad |1|$$

$x_C$ et $x_G$ étant respectivement les fractions molaires des isomères C et G.

Tableau V

Evaluation des pourcentages d'isomères de rotation cis de la chloro-1 propanone-2 en phase vapeur en fonction de l'angle $\varphi$ ($\mu^*_{cis}$ = 3,53 D ; $\mu_{exp}$ = 2,20 D).

| $\varphi$ | $\mu_g$ (D) | $x_{cis}$ |
|---|---|---|
| 120 | 2,09 | 0,06 |
| 125 | 1,95 | 0,12 |
| 150 | 1,40 | 0,28 |

En prenant $\mu^*_C$ = 3,53 D et $\mu^*_G$ = 2,02 ± 0,07 D, correspondant à un angle $\varphi$ compris entre 120 et 125°, et en calculant la fraction molaire de forme cis à température ordinaire, dans cette chlorocétone 1 en solution dans le tétrachlo-

rure de carbone, nous avons obtenu :

$$x_C = 12 \text{ à } 20 \ \% \ (\varphi_G = 120 \text{ à } 125°)$$

Ce résultat est comparable à ceux proposés par les auteurs précédents en fixant l'angle $\varphi_G$ : 21 % avec $\varphi_G = 130°$ (7) ; 30 % avec $\varphi_G = 150°$ (9), et en bon accord avec ceux obtenus par Abadie (8) par interprétation du spectre d'absorption infrarouge des solutions dans le tétrachlorure de carbone ; en faisant deux hypothèses différentes cet auteur obtient: $x_C$ = 16 et 17 %. (Cette interprétation ne dépend pas de l'angle $\varphi_G$, contrairement aux résultats précédents).

b) L'anisotropie optique moléculaire

Nous avons vu précédemment que l'anisotropie optique moléculaire de la t-butyl-4 chloro-2 cyclohexanone cis ne pouvait pas être calculée a priori, même en tenant compte de l'interaction électrostatique entre les deux liaisons C=O et C-Cℓ (4). Pour montrer qu'il en est de même avec l'isomère cis de la chloro-1 propanone-2, nous estimerons son anisotropie optique moléculaire réelle $\gamma^2_{C\ (réelle)}$ en utilisant la relation :

$$\langle\gamma^2\rangle = x_C \gamma_C^{*2} + x_G \gamma_G^{*2} \qquad |2|$$

les résultats (fraction molaire de forme cis : $x_C$ = 12 ∿ 20 % et angle $\varphi_G$ = 120 ∿ 125°) de l'étude du moment dipolaire, et en calculant l'anisotropie optique moléculaire de l'isomère gauche $\gamma_G^{*2}$ (tableau VI). Indépendamment de l'incertitude sur $\varphi_G$, ce calcul doit conduire à une évaluation raisonnable de $\gamma_G^{*2}$, comme pour la t-butyl-4 chloro-2 cyclohexanone trans (4).

Tableau VI

Anisotropies optiques moléculaires des isomères cis et gauche de la chloro-1 propanone-2 en $\mathring{A}^6$)(en solution dans le tétrachlorure de carbone $\gamma^2_{exp} = 9{,}2\ \mathring{A}^6$).

| $\varphi_G$ | $\gamma^2_G\ (\mathring{A}^6)$ | $\gamma^{*2}_G\ (\mathring{A}^6)$ | $\gamma_C^{*2}\ (\mathring{A}^6)$ | $\gamma^2_{C\ réelle}\ (\mathring{A}^6)$ |
|---|---|---|---|---|
| 120° | 5,2 | 8,9 (a) | 7,22 | 11,8 (b) |
| 125° | 6,1 | 10,2 (a) | | 4,8 (c) |

(a) : les dipôles sont placés à la même distance des atomes de carbone que dans les α-chloro cétones précédemment étudiés (4).
(b) : $x_C$ = 12 % ; (c) : $x_C$ = 20 %.

La valeur de $\gamma^2_{C\ (réelle)}$ ainsi calculée dépend très fortement de l'hypothèse sur $\varphi_G$ et par suite de $x_C$ ; la variation de l'anisotropie optique

moléculaire moyenne avec la température :

$$\frac{\langle\gamma^2\rangle_{80°C}}{\langle\gamma^2\rangle_{10°C}} = 1,04$$

prouve que $\gamma^2_C$ (réelle) $> \gamma_G^{*2}$ puisque l'isomère de rotation cis est le moins stable ($x_C < 0,33$).

Dans le tableau VI, seule la solution

$$\varphi_G = 120°, \quad \gamma_G^{*2} = 8,9\ \mathring{A}^6 \quad , \quad \gamma_C^2 \text{ (réelle)} = 11,8\ \mathring{A}^6, \quad x_C = 12\ \%$$

satisfait à cette condition.

En conclusion : 1°) l'étude de l'anisotropie optique moléculaire du composé 1, permet donc de réduire l'indétermination de l'étude du moment dipolaire,

2°) l'anisotropie optique moléculaire réelle de l'isomère cis $\gamma^2_C$ (réelle) est supérieure à la valeur calculée en tenant compte de l'interaction électrostatique ($\gamma_C^{*2} = 7,22\ \mathring{A}^6$).

Une nouvelle fois, ce résultat suggère qu'un phénomène autre que l'induction électrique modifie l'anisotropie optique moléculaire des α-chloro cétones lorsque les liaisons C-Cℓ et C=O sont pratiquement coplanaires.

3 - CHLORO-3 BUTANONE-2 2

L'analyse du spectre de vibration de ce composé a montré qu'il n'existait à température ordinaire que sous les deux conformations gauches $G_1$ et $G_2$ (2), la première étant énergétiquement privilégiée; l'attribution des bandes d'absorption que nous avions faite alors, a été confirmée par les résultats de Hirota et coll. (10). Ces auteurs ont montré que le remplacement de l'atome d'hydrogène en position "vis à vis" par rapport au carbonyle, par un groupement méthyle abaisse assez fortement la fréquence de vibration $\nu$(CO). Dans le spectre de vibration du composé 2 la bande de plus basse fréquence étant la moins intense, on conclut à la prédominance de $G_1$ par rapport à l'isomère $G_2$.

Nous avons calculé les anisotropies optiques moléculaires et les moments dipolaires de ces deux isomères, en tenant compte de l'interaction électrostatique entre les liaisons C=O et C-Cℓ, et en fonction de l'angle $\varphi$. A l'aide des valeurs de $\gamma^{*2}$ ($G_1$) et de $\gamma^{*2}$ ($G_2$) du tableau VIII, nous avons calculé le pourcentage d'isomère $G_2$ qui correspondrait à la valeur expérimentale $\langle\gamma^2\rangle = 11,7\ \mathring{A}^6$ du mélange à 25°C. Nous avons opéré de même avec les moments dipolaires calculés et expérimentaux $\mu^2_{exp} = 4,93(D^2)$.

L'examen des valeurs du tableau VII montre que les pourcentages $x(G_2)$ calculés à l'aide des deux techniques ne sont en accord que lorsqu'on prend $\varphi(G_1) = 120°$ et $\varphi(G_2) = 240°$. Dans cette molécule, les interactions des deux

groupements alcoyles liés, l'un au carbone du carbonyle et l'autre au carbone chloré, ne suffiraient donc pas à modifier les angles $\varphi$ des conformations théoriques $G_1$ et $G_2$ de la fig. 1.

Tableau VII

Anisotropies optiques moléculaires et moments dipolaires théoriques de la chloro-3 butanone-2. (Valeurs expérimentales : $\langle\gamma^2\rangle = 11,7$ Å$^6$; $\langle\mu^2\rangle = 4,93$ D$^2$).

| $\varphi(G_1)°$ | $\varphi(G_2)°$ | $\gamma^{*2}(G_1)$ Å$^6$ | $\gamma^{*2}(G_2)$ Å$^6$ | $x(G_1)$ | $\mu^{*2}(G_1)D^2$ | $\mu^{*2}(G_2)D^2$ | $x(G_2)D^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 120 | 240 | 10,52 | 13,66 | 0,37 | 5,68 | 3,77 | 0,39 |
| 125 | 240 | 11,68 | 13,66 | 0,01 | 5,04 | 3,77 | 0,09 |
| 120 | 235 | 10,52 | 15,20 | 0,25 | 5,68 | 4,19 | 0,51 |
| 125 | 235 | 11,68 | 15,20 | 0,006 | 5,04 | 4,19 | 0,13 |

4 - CHLORO-4 HEXANONE-3 3 ET DIMETHYL-2,5 CHLORO-4 HEXANONE-3 4

Dans les cétones chlorées précédentes, nous n'avons eu à envisager que la rotation interne autour de la liaison $C_1$-$C_2$ ($C_1$=O, $C_2$-$C_1$). Avec ces deux nouvelles cétones, de nouveaux isomères apparaissent : à chaque conformation $G_1$ ou $G_2$, telles que nous les avons définies jusqu'ici (2) correspondent plusieurs isomères dûs à la rotation interne autour des liaisons C-C de chaque groupement alcoyle. A température ordinaire, chacun de ces composés est donc un mélange d'isomères dont le nombre peut être très supérieur à 2 (il peut exister théoriquement, 18 isomères gauches). L'analyse conformationnelle est rendue encore plus complexe par notre ignorance des angles $\varphi(G_1)$ et $\varphi(G_2)$. En effet, l'encombrement stérique des groupes alcoyles de ces deux cétones étant intermédiaire de ceux des cétones 2 et 5, l'angle $\varphi(G_2)$, en particulier, peut être compris entre 240 et 265°. Pour déterminer tous les paramètres qui définissent chaque équilibre conformationnel (les angles $\varphi$ et les pourcentages des divers isomères), il faudrait disposer de plus de résultats expérimentaux que nous n'en possédons actuellement. Nous nous contenterons donc de chercher une confirmation de l'absence de l'isomère cis dans ces composés. Le moment dipolaire dépendant peu des groupements alcoyles, nous l'avons évalué approximativement pour les conformations $G_1$ et $G_2$ des cétones 3 et 4. Avec des angles $\varphi$ proches de 120° ($\varphi(G_1)$ et 240° ($\varphi(G_2)$), les moments dipolaires des isomères $G_1$ et $G_2$ de ces deux composés seraient compris entre 1,94 et 2,45 D ($\mu^*(G_1)$, $\mu^*(G_2)$). Par contre, la valeur correspondant à la conforma-

tion cis serait beaucoup plus élevée : 3,5 D environ. Les valeurs expérimentales de $\mu$ à 25°C, étant de 2,25 et de 2,26 D respectivement, nous avons conclu à l'existence des seuls isomères gauches, $G_1$ et $G_2$, en accord avec l'analyse des spectres d'absorption infra rouge (2).

## C - CONCLUSION -

L'interprétation des résultats obtenus d'une part par spectroscopie infra rouge, et d'autre part, à l'aide des moments dipolaires et de l'anisotropie optique mesurée par Diffusion Rayleigh Dépolarisée, nous a permis

1°) de montrer que le tétraméthyl-2,2,5,5 chloro-4 hexanone-3 n'existe que sous la seule conformation gauche $G_2$ avec un angle $\varphi_{G_2} = 260° - 265°$.

2°) de mettre en évidence les isomères de rotation de la chloro-1 propanone-2 (1) et de la chloro-3, butanone-2 (2), de préciser leur structure et d'évaluer les pourcentages de chacun des isomères :

1 $\quad \varphi_G = 120° \qquad x_G = 88\ \% \ (x_{cis} = 12\ \%)$

2 $\quad \varphi_{G_1} = 120° \qquad x_{G_1} = 61\ \% \ (x_{G_2} = 39\ \%)$

$\varphi_{G_2} = 240°$

3°) de montrer l'absence d'isomères cis dans les composés 3 et 4. Il ne nous a pas été possible de préciser ni la structure (angle $\varphi$) ni la stabilité relative des isomères $G_1$ et $G_2$ de ces deux derniers composés.

## D - PARTIE EXPERIMENTALE -

Les produits commerciaux utilisés sont la chloro-1 propanone-2 ainsi que le tétrachlorure de carbone. Ils ont été distillés et contrôlés par chromatographie en phase vapeur.

Les composés 2, 3, 4 et 5 ont été préparés selon la technique décrite dans le précédent chapitre(2).

### 1 - ANISOTROPIE OPTIQUE MOLECULAIRE -

Les intensités dépolarisées diffusées par les solutions diluées des α-chloro cétones ont été mesurées par la technique habituelle à l'aide d'un gammadiffusomètre (13)(*). Nous avons constaté qu'elles variaient linéairement en fonction de la concentration dans tout le domaine étudié. Les valeurs obtenues sont relatives à une longueur d'onde $\lambda = 5461$ Å, elles ont été calculées en prenant comme valeur absolue de l'intensité dépolarisée diffusée par le cyclohexane ramené à l'unité d'éclairement incident et de volume diffusant : $23{,}15\ 10^{-8}\ cm^{-1}$.

### 2 - MOMENT DIPOLAIRE -

Les mesures ont été effectuées dans le solvant tétrachlorure de carbone à 25°C pour les constantes diélectriques à l'aide d'un dipolemètre W.T.W. type DM. 01(**) ; pour les indices de réfraction à l'aide d'un réfractomètre Pulfrich (Bellingham et Stanley) et d'un interferomètre différentiel de type Rayleigh-Zeiss donnant les indices à $10^{-6}$ près.
Nous donnons dans le tableau VIII les valeurs de :

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{solution}} - \varepsilon_{\text{solvant pur}}$$

$$\Delta n^2 = n^2_{\text{solution}} - n^2_{\text{solvant pur}}$$

pour différentes valeurs de la fraction massique de soluté. Ces résultats confirment les relations linéaires de $\Delta\varepsilon$ et $\Delta n^2$ en fonction de $W_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$ : $m_1$ et $m_2$ étant respectivement les masses de solvant et de soluté ; les pentes des droites correspondantes sont $a_\varepsilon$ et $a_n$ et elles permettent de calculer le moment dipolaire par la formule de G. Hedestrand (12, 14)(Tableau IX).

---

(*) Brevet C.N.R.S. 102348. L'ELECTRONIQUE APPLIQUEE, 33-GRADIGNAN

(**) Nous exprimons notre gratitude à Monsieur LALANDE, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux, pour avoir aimablement mis à notre disposition le Dipolemètre de l'E.N.S.C.B.

Tableau VIII

Constantes diélectriques et indices de réfraction (différences par rapport au solvant pur)

| COMPOSES | $W\ 10^{+3}$ | $\Delta\varepsilon\ 10^{+2}$ | $W_2\ 10^{3}$ | $\Delta n^2\ 10^{+4}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2.075<br>2.919<br>3.479<br>4.511 | 2.220<br>3.189<br>3.817<br>4.948 | 23.65<br>23.90<br>50.16<br>63.51 | - 114.02<br>- 114.89<br>- 227.95<br>- 289.24 |
| 2 | 2.671<br>3.585<br>4.273<br>4.802 | 2.157<br>2.975<br>3.536<br>3.977 | 43.46<br>45.76<br>59.51<br>84.31 | - 291.65<br>- 310.45<br>- 404.37<br>- 554.53 |
| 3 | 4.185<br>4.190<br>4.592<br>5.595 | 2.977<br>2.947<br>3.269<br>3.925 | 56.20<br>89.60<br>10.52<br>10.68 | - 116.44<br>- 185.34<br>- 215.46<br>- 219.77 |
| 4 | 2.658<br>4.067<br>5.412<br>5.887 | 1.610<br>2.424<br>3.209<br>3.502 | 48.30<br>55.15<br>64.30<br>69.35 | - 66.05<br>- 75.43<br>- 87.24<br>- 95.12 |
| 5 | 3.653<br>5.392<br>6.313<br>7.255 | 2.4427<br>3.649<br>4.242<br>4.917 | 6.38<br>6.44<br>6.51<br>- | - 7.25<br>- 7.20<br>- 7.27<br>- |

Tableau IX

Moments dipolaires expérimentaux des composés de type R-CO-CHCℓ-R'

| | $a_\varepsilon$ | $a_n$ | μ en D |
|---|---|---|---|
| 1 | 10,86 | - 0,4683 | 2,34 |
| 2 | 8,26 | - 0,6717 | 2,22 |
| 3 | 7,06 | - 0,2060 | 2,25 |
| 4 | $5,95_3$ | - 0,1354 | 2,26 |
| 5 | $6,73_8$ | - 0,1120 | 2,60 |

## BIBLIOGRAPHIE


1 - H. BODOT, J. FEDIERE, G. POUZARD et L. PUJOL - Bull. Soc. Chim. 1968, p. 3260 .

2 - A. CARISTAN, H. BODOT - Bull. Soc. Chim. 1967, 9, p. 3227.

3 - A. CARISTAN, P. BOTHOREL - J. Chim. Phys. (sous presse).

4 - A. CARISTAN, P. BOTHOREL, H. BODOT - J. Chim. Phys. (sous presse).

5 - C.T. ZAHN - Physical. Z. 1932, 33, 686.

6 - H. MOHLER - Helv. Chim. Acta. 1938, 21, 67.

7 - M.J. ARONEY, R.J.W. LE FEVRE et A.N. SINGH - J. Chem. Soc. 1965, 1, 564-570.

8 - A. ABADIE - Thèse 3ème cycle, Toulouse, 1967, 540.

9 - S. MIZUSHIMA, T. SHIMANOUCHI, T. MIYAZAWA, I. ICHISHIMA, K. KURATANI, I. NAKAGAWA, et N. SHIDO - J. Chem. Phys. 1953, 21, 815.

10 - M. HIROTA, T. HAGIWARA, H. SATONAKA - Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, 40,(10), 2439.

11 - A. CARISTAN, C. LUSSAN - C.R. Acad. (à paraître).

12 - G. HEDESTRAND - Z. Phys. Chem. 1929, $B_2$, 428.

13 - C. CLEMENT et P. BOTHOREL - J. Chim. Phys. 1964, 878.
J.J. PIAUD - J. Chim. Phys. 1962, 59, 215-231.

14 - H. BODOT, A. LERAY et L. PUJOL - Bull. Soc. Chim. 1968, p. 251.

# CONCLUSION

Nous avons montré, au cours de ces travaux, qu'il est en général possible de rendre compte des écarts à la loi d'additivité des anisotropies optiques moléculaires, des polarisabilités optiques moyennes et des moments dipolaires, par l'interaction électrostatique entre liaisons polaires polarisables impliquées dans une molécule.

Par l'étude de quelques cétones acycliques d'une part, et cyclaniques d'autre part, nous avons pu déterminer les trois polarisabilités principales de la double liaison carbonyle en série aliphatique et en série cyclanique.

Après avoir préparé, purifié une série d'α-chloro cétones acycliques de type R-CO-CHCℓ-R, et confronté les résultats de l'étude de leurs spectres d'absorption infrarouge, de leurs moments dipolaires et de leur anisotropie optique, nous avons précisé la structure et la stabilité relative des divers isomères de rotation de la plupart d'entre eux.

Enfin, nous avons pu mettre en évidence une exaltation, inexplicable par la théorie précédente, de l'anisotropie optique moléculaire de quelques composés organiques présentant deux substituants polarisables en position syn- péri planaires. Cette question devra faire l'objet d'études complémentaires.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

"LA SYNTHESE DES POLYPEPTIDES"

Vu et approuvé

Bordeaux, le 196

Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer

Bordeaux, le 196

Le Recteur de l'Académie de Bordeaux

J. BABIN